

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ ÚSTAV
CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

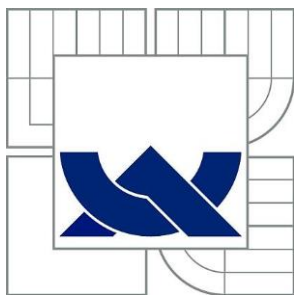
MODIFIKACE PRÁŠKOVÝCH PLNIV V PLAZMATU

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

LUJZA ŠTULRAJTEROVÁ

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ ÚSTAV
CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

MODIFIKACE PRÁŠKOVÝCH PLNIV V PLAZMATU

PLASMA SURFACE MODIFICATION OF POWDER FILLERS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

LUJZA ŠTULRAJTEROVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Mgr. RADEK PŘIKRYL, Ph.D.

BRNO 2015



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0860/2014	Akademický rok: 2014/2015
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Lujza Štulrajterová	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Modifikace práškových plniv v plazmatu

Zadání bakalářské práce:

Studium možností modifikace povrchu částicových plniv nízkoteplotním plazmatem. Vliv úpravy na výsledné vlastnosti kompozitu. Kompatibilizace povrchu částic s matricí za účelem zlepšení vlastností kompozitu.

Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2015

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Lujza Štulrajterová
Student(ka)

Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 30.1.2015

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalárska práca sa zaoberá štúdiom časticových kompozitných materiálov a vplyvom povrchovej úpravy časticového plniva na výsledné vlastnosti kompozitu. V teoretickej časti sú charakterizované dôležité aspekty časticových plnív, používané plnivá a možnosti ich úprav.

Ako skúmaný systém bola vybraná dimetakrylátová matrica s halloyzitovými nanotrúbkami ako plnivom. Plnivo bolo upravované nízkoteplotnou plazmou za zníženého tlaku a silanizáciou. Povrch upraveného plniva bol skúmaný pomocou Ramanovej spektroskopie a röntgenovej fotoelektrónovej spektroskopie (XPS). Distribúcia veľkosti častíc bola meraná fotónovou krížovou korelačnou spektroskopiou a metódou dynamického rozptylu svetla. Mechanické vlastnosti pripraveného časticového kompozitu boli stanovené z ohybovej skúšky a lomové plochy boli skúmané pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM).

Výsledky ukázali, že plazmatická úprava nemala vplyv na mechanické vlastnosti. Úprava povrchu plniva silanizáciou preukázala zlepšenie pevnosti kompozitného materiálu.

ABSTRACT

This bachelor's thesis deals with the study of particulate-filled composite materials and the influence of filler surface modifications on the properties of the composite. Important aspects of particulate fillers, used fillers and possible surface treatments were characterized in the theoretical section of this work.

Dimethacrylate matrix with halloysite nanotubes as filler was chosen as a studied system. The filler was modified by low-temperature plasma under low pressure and by silanization. Surface of the modified filler was studied by Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Particle size distribution was measured by photon cross-correlation spectroscopy and dynamic light scattering (DLS). Mechanical properties of prepared particulate composites were established by the testing of the flexural properties. Fracture areas were analyzed by using scanning electron microscopy (SEM).

The results showed no effects of the plasma treatment on the mechanical properties. Silane treatment of the filler surface illustrated improvement of the composite material strength.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Časticový kompozit, práškové plnivá, povrchová úprava, modifikácia plazmou, halloyzit

KEYWORDS

Particulate-filled composites, powder fillers, surface modification, plasma treatment, halloysite

ŠTULRAJTEROVÁ, L. *Modifikace práškových plniv v plazmatu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 51 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Radek Přikryl, Ph.D..

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

Rada by som poďakovala vedúcemu bakalárskej práce Mgr. Radkovi Přikrylovi, Ph.D. za jeho odborné vedenie a predanie cenných skúseností. Moja vďaka patrí taktiež ostatným pracovníkom Fakulty chemickej za ich ochotu a pomoc pri analýzach.

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Teoretická časť	8
2.1	Kompozitné materiály	8
2.1.1	Rozdelenie polymérnych kompozitov	8
2.2	Vláknové kompozity.....	8
2.2.1	Používané výstuže.....	9
2.2.1.1	Sklenené vlákna	9
2.2.1.2	Aramidové vlákna.....	9
2.2.1.3	Uhlíkové vlákna.....	10
2.2.1.4	Ostatné vlákna.....	10
2.2.2	Používané matrice	10
2.3	Časticové kompozity	10
2.3.1	Charakterizácia časticových plnív	11
2.3.1.1	Tvar častíc.....	11
2.3.1.2	Veľkosť častíc a veľkosť ich distribúcie.....	12
2.3.2	Princíp pôsobenia plniva v časticových kompozitoch	12
2.3.2.1	Medzifáza.....	12
2.3.2.2	Agregáty.....	13
2.3.3	Typy časticových plnív	14
2.3.3.1	Prírodné plnivá.....	14
2.3.3.2	Syntetické plnivá.....	15
2.3.3.3	Nanoplňivá.....	16
2.4	Povrchová úprava plnív	18
2.4.1	Dôvody povrchových úprav	18
2.4.2	Úprava modifikátormi.....	19
2.4.2.1	Nasýtené mastné kyseliny.....	19
2.4.2.2	Kyselina steárová.....	19
2.4.2.3	Organosilany	20
2.4.3	Úprava plazmou	22
2.4.3.1	Definícia plazmy.....	22
2.4.3.2	Rozdelenie plazmy.....	22
2.4.3.3	Nízkoteplotná plazma a jej využitie v povrchových úpravách	22

3	Experimetálna časť	24
3.1	Použité materiály	24
3.2	Opracovanie povrchu plniva v plazme	25
3.3	Silanizácia plniva	26
3.4	Príprava skúšobných teliesok	28
3.5	Metódy charakterizácie materiálov	29
3.5.1	Metóda dynamického rozptylu svetla (DLS – Dynamic Light Scattering) .	29
3.5.2	Fotónová krížová korelačná spektroskopia (PCCS – Photon Cross-correlation Spectroscopy)	29
3.5.3	Ramanova spektroskopia	29
3.5.4	Termogravimetrická analýza (TGA).....	30
3.5.5	Skenovacia (rastrovacia) elektrónová mikroskopia (SEM)	30
3.5.6	Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy).....	30
3.5.7	Skúška ohybových vlastností	31
4	Výsledky a diskusia	32
4.1	Charakteristika povrchu upravovaného plniva	32
4.1.1	Ramanova spektroskopia	32
4.1.2	Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (XPS).....	33
4.2	Distribúcia veľkosti častíc	33
4.3	Termogravimetrická analýza	34
4.4	Ohybové vlastnosti	36
4.5	Morfológia lomových plôch	37
5	Záver.....	40
6	Zoznam použitej literatúry.....	41
7	Zoznam použitých skratiek a symbolov	47
8	Prílohy	48

1 ÚVOD

Používanie časticových plnív v polyméroch má dlhú históriu. Zo začiatku sa plnivá pridávali do polymérov z dôvodu zníženia ich ceny. Neskôr sa však zistilo, že pridanie plniva kladne ovplyvnilo mnohé vlastnosti plneného plastu. Spôsobilo zvýšenie tuhosti, zníženie zmršťovania a taktiež zlepšenie vzhľadu. V porovnaní s tradičnými konštrukčnými materiálmi sa plnené plasty vyznačujú radou významných vlastností, ako je predovšetkým nízka hustota, relatívne nízka objemová cena, vnútorná farbitelnosť, odolnosť voči kyselinám a rade organických rozpúšťadiel a i. Vďaka týmto vlastnostiam nachádzajú polyméry plnené časticami využitie vo veľkom množstve aplikácií. [1, 2, 3]

Zaujímavosťou časticových plnív je aj veľmi široká škála používaných materiálov v úlohe plniva, od relatívne jednoduchej kriedy a vápenca, cez sklenené mikrogulôčky až po komplexné magnetické prášky zo vzácnych zemín. [1]

Plnené plasty sú na rozdiel od vláknových kompozitov vo väčšine prípadoch makroskopicky izotropné, majú teda vlastnosti nezávislé na smere. [3] Vlastnosti časticových kompozitných materiálov sú závislé na mnohých faktoroch – vlastnosti matrice (modifikácia matrice, stupeň kryštalizácie a pod.), kvalita adhézie medzi matricou a plnivom, veľkosť, tvar a veľkosť distribúcie častíc plniva. Jedným zo základných faktorov ovplyvňujúcich mechanické vlastnosti, či už vláknových alebo časticových kompozitov, je interakcia medzi matricou a použitou výstužou. [4] Aby sme získali čo najlepšie vlastnosti, interakcie medzi matricou a časticovou výstužou musia byť optimalizované. Na dosiahnutie požadovaného efektu sa využíva povrchová úprava plnív. Táto úprava však neslúži iba na zlepšenie adhézie, ale taktiež aj na zníženie tendencie zhukovania častíc, ktorá hrá v časticových kompozitoch veľmi dôležitú úlohu. Tvorba agregátov navyše výrazne stúpa pri použití nanoplñiva. Na úpravu povrchu častíc plniva bolo vyvinutých mnoho povrchových modifikátorov, no doposiaľ nedostatočne preskúmanou témou je modifikácia povrchu plnív plazmou.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Kompozitné materiály

Kompozitom sa nazýva heterogénny materiál, ktorý vznikol spojením dvoch alebo viacerých komponentov (fáz) s výrazne sa odlišujúcimi fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami. Ich spojením vznikol materiál s lepšími vlastnosťami, ktoré nemôžu byť dosiahnuté jednotlivými komponentmi ani jednoduchým sčítaním ich vlastností. [3, 5] Na rozdiel od kovových zliatin si každá zložka materiálu zachováva svoje chemické, fyzikálne a mechanické vlastnosti. [5] Medzi zložky kompozitných materiálov patrí matrica a výstuž.

Matrica (spojivo) tvorí v kompozite spojitú fázu. Jej úlohou je chrániť výstuž, udržiavať ju v požadovanom tvare a smere a prenášať aplikované vonkajšie napätie do výstuže. Matrica môže byť organická/polymérna, kovová a anorganická, pričom v nasledujúcom texte bude ďalej pojednávané iba o kompozitoch s polymérnou matricou. Matrica z polymérneho materiálu sa taktiež nazýva živica.

Výstuž tvorí nespojitú fázu. V porovnaní s matricou má výstuž o jeden až dva rády vyššiu pevnosť a tuhosť a jej úlohou je niesť prevažnú časť aplikovaného vonkajšieho napätia. [3]

2.1.1 Rozdelenie polymérnych kompozitov

Kompozitné materiály možno rozdeliť do viacerých skupín na základe rôznych kritérií. Najčastejšie je ich delenie podľa tvaru výstuže na *vláknové kompozity* a *časticové kompozity*.

2.2 Vláknové kompozity

Vláknové kompozity majú v matrici zabudovanú výstuž vo forme vlákien. Primárna úloha vlákien je zabezpečiť pevnosť a tuhosť materiálu. Avšak ako trieda sú vysoko pevnostné vlákna krehké, podliehajú lineárnej deformácii pod napätím s malou až žiadnou známkou ťažnosti. Taktiež majú malú náklonnosť k poruchám a vykazujú väčšie rozdiely v pevnosti ako kovy. [5] V Tabuľke 1 sú zhrnuté niektoré vlastnosti vlákien najčastejšie používaných ako výstuž v kompozitoch.

Tabuľka 1: Vybrané vlastnosti vystužujúcich vlákien [3]

materiál vlákien	hustota [g·cm ⁻³]	modul pružnosti v ťahu [GPa]	pevnosť v ťahu [GPa]	deformácia v lome [%]
azbest	2,56	160	3,1	1,9
sklo	2,54	70-85	2,2-3,5	2,5
bórové vl.	2,65	420	3,5	0,8
SiC	2,60	250	2,2	0,9
uhlík	1,86	300-800	2,7	0,7
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	3,20–3,90	300–414	1,8–2,0	0,3–0,8
Kevlar 49	1,45	130	2,9	2,5
PE Spectra	0,97	172	3	1,7
ľan	1,30	180	2,6	3,1

Používané vlákna majú väčšinou kruhový alebo takmer kruhový prierez a sú značne pevnejšie v pozdĺžnom smere, čo je zapríčinené spôsobom ich výroby ťahaním alebo navíjaním. Podľa dĺžky vlákna rozoznávame výstuž krátkovláknovú (pomer dĺžka/priemer $L/D < 100$) a dlhovláknovú ($L/D > 100$). V matrici je možné rôzne geometrické usporiadanie vlákien – jednosmerné, v 90° uhle jedno voči druhému, náhodné usporiadanie, ...

Keďže priemer vlákien je veľmi malý (rádovo jednotky až desiatky mikrometrov), tak sa pri výrobe kompozitu nepoužívajú samostatné vlákna, ale ich rôzne formy – pramene, „rovingy“, priadze, rohože, tkaniny.

Pramene tvorí zväzok alebo skupina navzájom neprepletených vlákien. Kontinuálnym paralelným spojením viacerých prameňov bez zákrutu vzniká forma výstuže nazývajúca sa „roving“. Paralelným spojením viacerých prameňov do zväzku so zákrutami vzniká zase *priadza*.

Rohož je netkaná výstuž vyrobená z nasekaných rovingov, ktoré často držia pokope malým množstvom organickej matrice, s ktorou boli spojené tepelným lisovaním.

Tkanina je tkaná forma výstuže, ktorá vzniká tkaním priadzí obdobne ako bežné textílie. Priadze môžu byť tkané rôznymi spôsobmi (vzormi). V porovnaní s rohožami obsahuje tkanina väčší obsah vlákien. [3, 5, 6]

2.2.1 Používané výstuže

2.2.1.1 Sklenené vlákna

Sklenené vlákna sú najčastejšie používaná výstuž a to vďaka ich dobrému pomeru mechanických vlastností a nízkej cene. Podľa zloženia skloviny sa rozlišuje niekoľko druhov sklenených vlákien a tri najrozšírenejšie z nich sú E-sklo, S-sklo a kremenné sklo. Vlákna z E-skla sú najlacnejšie a preto aj najpoužívanejšie z nich a ich využitie je rozšírené hlavne v komerčných kompozitných produktoch. S-sklo dosahuje vyššiu pevnosť v ťahu a vyšší modul pružnosti ako E-sklo a preto je vhodné na použitie v leteckej a raketovej technike. Kremenné sklo má veľmi nízku dielektrickú konštantu, vďaka čomu sa využíva v elektrických aplikáciách. Všetky typy sklenených vlákien sa vyrábajú ťahaním zo skloviny. [3, 5]

2.2.1.2 Aramidové vlákna

Aramidové vlákna, známe pod komerčným názvom Kevlar, sú čisto organické vlákna s nízkou hustotou a s hodnotou tuhosti a pevnosti medzi hodnotami aké vykazujú sklenené a uhlíkové vlákna. Patria do skupiny aromatických polyamidov a sú vyrábané kondenzáciou *p*-fenyléndiamínu s tereftaloyl chloridom. Vo vlákne sú v smere osi orientované molekulové reťazce s pevnými kovalentnými väzbami, vďaka čomu dosahujú vysokú pevnosť v ťahu. Medzi sebou sú však reťazce viazané slabšími vodíkovými mostíkmi kvôli čomu majú aramidové vlákna v priečnom smere nižšiu pevnosť. Využívajú sa napríklad na výrobu nepriestrelných viest a lán. [5]

2.2.1.3 Uhlíkové vlákna

Uhlíkové vlákna patria k najbežnejšiemu typu výstuže používanej vo vysoko výkonných kompozitných materiáloch. Je to podmienené ich vysokou pevnosťou, modulom pružnosti a tepelnou vodivosťou. Tieto vlákna môžu byť vyrábané so širokou škálou vlastností. Uhlíkové vlákna môžu byť vyrobené z polyakrilonitrilových (PAN) vlákien alebo zo smoly. Pri výrobe z PAN prekurzorov je výťažok 55%, smoly dávajú až 80% výťažok, ale vlákna z nich vyrobené majú nižšiu pevnosť než vlákna vyrobené z PAN.

Princíp výroby z PAN vlákien pozostáva z ich naťahovania, oxidačnej cyklizácie, karbonizácie, grafitizácie a povrchovej úpravy. Zvlákňovanie pod napätím pomáha orientovať molekuly v smere osi vlákna. Oxidačná cyklizácia sa uskutočňuje pri teplote 200–300 °C, karbonizácia pri teplote 900–1500 °C. Týmto krokmi sa získavajú vlákna nazývané vysokopevnostné uhlíkové vlákna („high strength“, HS), ktoré sú pevnejšie. Ďalšou karbonizáciou pri teplotách 2000–2800 °C sa získavajú vlákna s menšou pevnosťou v ťahu, ale väčšou kryštalickou štruktúrou a vyšším modulom pružnosti nazývané vysokomodulové („high modulus“, HM) alebo grafitové vlákna. [3, 5]

2.2.1.4 Ostatné vlákna

Medzi ďalšie menej často používané vlákna patria vysokomolekulárne polyetylénové, ktoré majú nízku hustotu a vysokú špecifickú pevnosť a modul pružnosti, ale ich použitie je limitované iba do teploty 150 °C. Ďalej sú ešte známe bórové, keramické vlákna atď. [5]

2.2.2 Používané matrice

Matrice pre polymérne kompozity môžu byť buď termosety alebo termoplasty. Vo vláknových kompozitoch majú jednoznačnú prevahu termosetové živice ako napríklad polyestéry, vinylestéry, epoxidy, melamín či fenol formaldehydové živice. Termosetové živice pozostávajú zo samotnej živice a vhodného vytvrdzovacieho činidla. Spolu tvoria viskóznou kvapalinu, ktorá je vytvrdená chemickou reakciou buď za izbovej alebo zvýšenej teploty. [3, 5]

Polyestérové matrice sú často používané v komerčných aplikáciách a to kvôli relatívne nízkej cene. Matrice z vinylestéru majú podobné vlastnosti ako polyestérové, ale sú húževnatejšie a lepšie odolávajú vlhkosti. Epoxidové živice majú v porovnaní s polyestérovými a vinylestérovými lepšie vlastnosti pri vyšších teplotách. Ešte vyššiu teplotnú odolnosť majú fenolické živice, ktoré sa vyznačujú taktiež nízkou horľavosťou a preto sa značne využívajú v leteckom priemysle. Ich spracovanie je však zložitejšie. [3]

2.3 Časticové kompozity

Časticové kompozity sú materiály, ktoré majú v polymérnej matici zabudovanú výstuž vo forme častíc. Výstuž v podobe častíc sa taktiež označuje ako časticové (práškové) plnivo a preto sa kompozity s polymérnou maticou a časticovou výstužou taktiež nazývajú *plnené plasty*.

Dôvody pridávania plnív do plastov sa v súčasnosti líšia od počiatočnej myšlienky, ktorá spočívala v znížení ceny materiálu. Postupne došlo k zisteniu, že pridaním vhodného plniva

došlo k zlepšeniu mnohých mechanických a fyzikálno-chemických vlastností polyméru ako je zlepšenie tuhosti, modulu pružnosti, zvýšeniu teploty tepelnej deformácie, vodivosti, zníženiu zmršťovania, atď. Na rozdiel od vláknových kompozitov sú časticové kompozity makroskopicky izotropné materiály (majú rovnaké vlastnosti vo všetkých smeroch).

2.3.1 Charakterizácia časticových plnív

Výsledné vlastnosti kompozitov plnených časticami závisia na viacerých faktoroch, napríklad na vlastnostiach jednotlivých zložiek, kompatibilita medzi nimi, na ich zložení a štruktúre. Medzi najdôležitejšie charakteristiky plniva patria tvar a veľkosť častíc plniva a veľkosť ich distribúcie a rozptylu. [2]

2.3.1.1 Tvar častíc

Poznať tvar častíc používaných ako plnivo je dôležité pri stanovovaní tuhosti, húževnatosti a pevnosti kompozitu, ďalej pri určovaní toku a reológie taveniny a taktiež pevnosti v ťahu, rázovej pevnosti kompozitu, kvality povrchu a i. Tvar je určený podmienkami vzniku plniva, jeho chémiou, kryštálovou štruktúrou a spracovaním, ktorým prešlo. Na základe tvaru rozlišujeme tieto základné typy častíc – guľovité, doštičkovité, ihličkovité, a nepravidelné. (Obrázok 1) [1, 7]



Obrázok 1: Niektoré tvary používaných plnív [1]

Tvar časticových plnív a takisto ich stupeň anizotropie sa často charakterizuje pomocou aspektného pomeru, ktorý vyjadruje pomer najväčšieho a najmenšieho rozmeru častice. [1, 8] Každý tvar častíc so sebou prináša isté výhody. Vystužovací efekt plniva vzrastá so zvyšujúcou sa anizotropiou častíc a preto plnivá doštičkového tvaru ako sľuda, mastenec alebo vrstevnaté silikáty vystužujú polymér viac ako guľovité častice. Pri plnivách guľovitého tvaru je zase pozorovaná najlepšia hustota zaplnenia, rovnomerné rozloženie napätia a zlepšenie toku taveniny. Vo všeobecnosti sa javí, že so zvyšujúcim sa aspektným pomerom vzrastá modul pružnosti, ale takisto aj koncentrácia napätia. A pri menšom aspektnom pomere sa dosahuje vyššia rázová húževnatosť. [2, 9] Mikro- až nanorozmery používaných plnív robia meranie aspektného pomeru veľmi zložitým. [1]

2.3.1.2 Veľkosť častíc a veľkosť ich distribúcie

Jedna z vlastností plniva, ktorá ovplyvňuje každý aspekt jeho použitia a úspešnosť mnohých aplikácií je veľkosť častíc. [1] Časticové plniva rôznymi spôsobmi modifikujú fyzikálne a mechanické vlastnosti polyméru a najlepšie je doposiaľ preskúmaný vplyv ich veľkosti na modul pružnosti, pevnosť v ťahu a lomovú húževnatosť. Veľkosť používaných plnív sa pohybuje v rozmedzí mikro- až nanometrov. [10]

V mnohých štúdiách bolo zistené, že zatiaľ čo modul pružnosti u kompozitov plnených časticami s veľkosťou niekoľko mikrónov nevykázal veľkú citlivosť na zmenu ich veľkosti, akonáhle veľkosť častíc klesla na určitú kritickú hodnotu, ako je napríklad 30 nm, začalo byť pozorované výrazné zvýšenie modulu pružnosti s klesajúcou veľkosťou častíc. Hodnota kritickej veľkosti nemôže byť určená a priori, pretože závisí na výbere častice, matrice a adhézii medzi nimi. Pri pozorovaní vplyvu veľkosti častíc na pevnosť v ťahu bolo zistené, že pevnosť v ťahu stúpa so znižujúcou sa veľkosťou. Menšie častice majú väčší celkový špecifický povrch pri danom obsahu a preto možno usúdiť, že pevnosť v ťahu rastie s rastúcim špecifickým povrchom, cez ktorý efektívnejšie prebieha prenos napätia. [10] Ďalšia vlastnosť kompozitu, ktorá sa dá ovplyvniť veľkosťou častíc plniva je lomová húževnatosť, ktorá takisto ako pevnosť v ťahu stúpa so znižujúcou sa veľkosťou častíc, pretože väčšie častice sa jednoduchšie oddelia od matrice a spôsobia tak predčasné poškodenie materiálu. [2, 10, 11]

Na meranie veľkosti plniva sa v súčasnosti používa viacero metód – sitová analýza, sedimentácia, rozptyl svetla a ďalšie. Z dôvodu nepravidelných tvarov väčšiny časticových plnív, nie je možné charakterizovať veľkosť jedným parametrom, ale väčšinou je ich potrebných viac. Ďalší problém pri meraní spôsobuje prítomnosť zhlukov častíc. [1]

Popri popise veľkosti častíc je rovnako dôležité aj poznanie ich distribúcie, pretože už malý obsah väčších častíc drasticky zmení (väčšinou zhorší) deformačné a lomové vlastnosti kompozitného materiálu. Na druhej strane, obsah malých častíc je takisto dôležitý, lebo so znižujúcimi sa rozmermi častíc narastá tendencia vytvárať agregáty. Prítomnosť agregátov vedie k nedostatočnej homogenite, tvrdosti a nízkej rázovej húževnatosti. [1, 2]

2.3.2 Princíp pôsobenia plniva v časticových kompozitoch

V časticových kompozitoch môžeme rozlíšiť dva typy interakcií. Prvým typom sú interakcie častica-častica, ktoré vedú ku nežiaducemu vzniku agregátov. Druhým žiadaným typom sú interakcie matrica-častica, majúce jednu z rozhodujúcich úloh pri určovaní mechanických vlastností kompozitného materiálu, ale taktiež veľmi ovplyvňujú aj iné charakteristiky ako spracovateľnosť a vzhľad. Výsledkom interakcie na rozhraní plniva a matrice je vznik medzifázy. [2, 12]

2.3.2.1 Medzifáza

Tak ako vo všetkých viacfázových systémoch, tak aj v prípade časticových kompozitných materiálov dochádza na rozhraní dvoch fáz, teda na rozhraní plnivo-matrica k tvorbe medzifázy, ktorá má vlastnosti odlišné od matrice aj plniva. [2, 12] Medzifáza je oblasť s hrúbkou od niekoľkých až do niekoľko sto nanometrov, ktorá v konečnom dôsledku kontroluje adhéziu medzi matricou a plnivom. [13]

Kvalitná adhézia je potrebná pre dosiahnutie dobrých mechanických vlastností, pretože cez fázové rozhranie dochádza k prenosu aplikovaného napätia z nízkomodulovej matrice na vysokomodulové plnivo. [3, 7] Efekt medzifázy na vlastnosti kompozitu závisí na jej veľkosti, charakteristike, mechanizme vzniku a vlastnostiach jednotlivých komponentov. Po zavedení časticového plniva do polyméru môže na ich rozhraní dôjsť k chemickým alebo fyzikálno-chemickým reakciám, pričom výsledná interakcia závisí od charakteru jednotlivých zložiek. [12] Najčastejším vysvetlením vzniku adhézie je adsorpcia polymérnej matrice na povrch plniva, mechanické blokovanie, interdifúzia alebo elektrostatické interakcie.

Aplikácia teórie adsorpcie je najviac rozšírená pri popise interakcií v časticových kompozitoch. Podľa tejto teórie je sila adhézne väzby medzi plnivom a matricou úmerná reverzibilnej adhéznej práci, ktorá je potrebná na oddelenie dvoch fáz za vzniku nových povrchov. Adsorbované polymérne reťazce majú obmedzenú pohyblivosť a tým sa dosiahne zníženie deformovateľnosti a zvýšenie pevnosti kompozitného systému. [2]

Okrem pevnosti adhézie, množstvo naviazaného materiálu v medzifáze, ktoré závisí tiež na veľkosti rozhrania a na kontaktnej ploche, taktiež ovplyvňuje vlastnosti materiálu. Extrémne dôležitým sa tento faktor stáva v nanokompozitoch.

Charakterizáciu medzifázy je možné uskutočniť veľkým množstvom metód. Na definovanie jej chemického zloženia sa používajú spektroskopické metódy, napr. röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (XPS), sekundárna iónová hmotnostná spektroskopia (SIMS), infračervená spektroskopia difúznej reflektancie (DRIFT) a iné metódy s rôznymi rozlíšeniami a hĺbkami prieniku. [12]

2.3.2.2 Agregáty

Všetky výhody spojené s pridaním plniva do polymérnej matrice môžu byť dosiahnuté iba v prípade homogénnej distribúcie častíc. Tvorba agregátov je jeden z hlavných problémov v produkcii časticových kompozitov. Prítomnosť agregátov zapríčiňuje problémy počas spracovania, zhoršenie mechanických vlastností a taktiež horší vzhľad.

Výskyt a rozsah agregátov závisí na relatívnej veľkosti adhézných a šmykových síl, vznikajúcich v tavenine polyméru počas kompaundácie. [12, 14] Adhézna sila medzi časticami závisí na ich povrchovej energii a veľkosti. V praxi bolo zistené, že pravdepodobnosť tvorby agregátov stúpa so znižujúcou sa veľkosťou častíc plniva. Keďže nanočastice sú veľmi malé, v nanokompozitoch je agregácia plniva prakticky neodvratiteľná.

Veľkosť a interakcie častíc taktiež určujú pevnosť agregátov. Pod vplyvom vonkajšieho zaťaženia môže z dôvodu nedostatočnej pevnosti agregátov dôjsť k ich lomu, čo následne vedie k predčasnemu porušeniu celého kompozitu. Agregáty sa teda môžu správať ako iniciátori porúch a následne odolnosť kompozitného materiálu voči poruchám drasticky klesá s rastúcou prítomnosťou agregátov v ich štruktúre.

Veľké šmykové sily a malá povrchová energia podporujú homogénnu distribúciu. Šmykové sily sa dajú meniť iba v obmedzenom rozsahu a preto je hlavným kontrolným faktorom agregátov povrchová úprava plnív. [2, 12, 14]

2.3.3 Typy časticových plnív

2.3.3.1 Prírodné plnivá

Uhličitan vápenatý

Uhličitan vápenatý je najčastejšie používané plnivo v priemysle plastov. Má nízku cenu a môže byť používaný vo veľkom obsahu. [15] Vyskytuje sa v troch kryštálových modifikáciách ako aragonit, kalcit a vaterit, ale pre použitie ako plnivo má najväčší význam iba kalcit. Je to preto, že kalcit má perfektnú romboédrickú štruktúru. Je to mäkký minerál s Mohsovou tvrdosťou 3,0 a špecifickou hustotou 2,7 g/cm³. V prírode sa vyskytuje vo forme kriedy, vápenca alebo mramoru a jeho výskyt je rozšírený po celom svete, avšak jednotlivé ložiská sa líšia jeho chemickou čistotou. [1, 16] Viac ako 90 % uhličitanu vápenatého je spracované mletím a to buď suchým alebo mokrým, čím sa dosiahne požadovaná distribúcia veľkosti častíc. Používa sa ako plnivo hlavne pre polyvinyl chlorid, polypropylén, polyetylén a iné. [9]

Kaolín

Kaolín je ílový minerál taktiež známy ako čínsky íl. Hlavnou zložkou kaolínu je kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ktorý pozostáva zo za sebou idúcich vrstiev oktaédrického Al_2O_3 a tetraédrického SiO_2 , ktoré sa striedajú a tvoria tak doštičkovité hexagonálne častice. Tieto častice majú priemer 5–10krát väčší ako je ich hrúbka. Takže typický kryštál je diskovitého tvaru s priemerom 0,5–1 μm a hrúbkou 0,1 μm. Plochý povrch je záporne nabitý v celom rozsahu pH, zatiaľ čo okraje sú nabité kladne pri nízkom pH a negatívne pri vysokom. [18]

Minerál má nízku Mohsovu tvrdosť 2,5–3,0; špecifickú hustotu 2,6 g/cm³ a prevažne bielu farbu. Často sa používa ako plnivo v gumárenskom priemysle. V závislosti na veľkosti častíc môže byť použitý ako stredne vystužujúce plnivo a nevystužujúce plnivo v aplikáciách ako sú pneumatiky na bicykle, dopravné pásy, tesnenia a iné. V termosetoch sa používa v močovino-, fenol-, melamín-formaldehydových, v nenasýtených polyesterových a v epoxidových živiciach. [1]

Mastenec

Čistý mastenec má chemické zloženie $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. Má vrstevnatú štruktúru, ktorá pozostáva z listov oktaédrického brusitu, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, vtlačených medzi dva tetraédrické silikátové listy Si_2O_5 . [19] Táto štruktúra je elektricky neutrálna a preto sa viaže k príľahlej vrstve iba pomocou slabšej Van der Waalsovej väzby. Z toho vyplýva ľahká štiepatelnosť mastenca. Je to najmäkší známy minerál s tvrdosťou 1 a špecifickou hustotou 2,8 g/cm³. Vďaka jeho štruktúre poskytuje materiálom vysokú odolnosť, rázovú húževnatosť, nízku priepustnosť pre plyny a pri vysokej čistote aj dobrú dlhodobú tepelnú stabilitu [1, 16]

Medzi časté nečistoty patria magnezit, chlorit a tremolit. Konvenčné povrchové úpravy nie sú v prípade mastenca účinné. [1]

Uplatnenie nachádza v termoplastoch ako napríklad ABS, PA, PC, PE, PP, PVC a aplikáciách ako obaly pre potraviny, záhradný nábytok, tesnenia, elektrické izolácie atď. [9]

Sľuda

Sľuda patrí k fylosilikátovým minerálom s obecným vzorcom $KM(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, kde M môže byť Al, Fe, Mg alebo kombinácia týchto kovov. Pre všetky typy je charakteristický doštičkovitý tvar a ľahká bazálna štiepateľnosť v dôsledku ich vrstevnatej atómovej štruktúry. Ich tvrdosť je medzi 2,0 a 2,5 a špecifická hustota medzi 2,76 a 2,88 g/cm³. [1]

Rozoznávame tri komerčne známe druhy sľúd – muskovit, ktorý je bohatý na hliník, s premenlivou farbou od bielej cez striebornú až po svetlo zelenú; flogopit, ktorý obsahuje veľa horčíka a biotit, ktorý je bohatý na obsah horčíka a železa. Flogopit aj biotit sú väčšinou tmavšie ako muskovit. Najpoužívanější z nich je muskovit. [1, 9]

Použitie sľudy ako plniva v polymérnych matriciach je rozšírené kvôli jej výborným mechanickým, elektrickým a tepelným vlastnostiam. Komerčne sa používa v spojení s polyolefínmi, polyesterami, polyamidami, epoxidmi a polyurethanmi. [20]

2.3.3.2 Syntetické plnivé

Vyzrážaný uhličitan vápenatý

Syntetická príprava uhličitanu vápenatého zrážaním poskytuje častice veľmi malých rozmerov (< 0,1 μm). Proces pozostáva z kalcinácie vápenca a následnej hydratácie získaného oxidu vápenatého. Ďalší krok predstavuje opätovná karbonizácia hydroxidu vápenatého. Výsledok reakcie hydroxidu vápenatého s oxidom uhličitým je vyzrážanie čistého syntetického uhličitanu vápenatého. Podľa podmienok reakcie je možné pripraviť častice rôznych veľkostí s rôznou kryštálovou štruktúrou. Počas výroby je vyzrážaný uhličitan vápenatý väčšinou ihneď povrchovo upravovaný, aby sa znížil výskyt agregátov a taktiež to uľahčuje filtráciu. [9, 17]

Syntetická silika

Sú známe dva typy syntetickej siliky, ktoré sú používané v plnených polyméroch – vyzrážaná a pyrogénna. Navzájom sa líšia spôsobom výroby a rozmermi častíc. Kvôli ich používaniu v elastoméroch sú taktiež známe pod názvom biele sadze.

Vyzrážaná silika sa vyrába zrážaním z roztoku kremičitanu sodného pomocou kyseliny (väčšinou sírovej). Zmenou podmienok je možné získať častice so špecifickým povrchom 25–250 m²/g. Pyrogénna silika je produkovaná hydrolýzou chloridu kremičitého v plynnej fáze.

Syntetická silika je amorfná a vhodná je jej povrchová úprava pomocou organosilanov. Silika pripravená zrážaním je lacnejšia a používa sa najmä ako plnivo v uhlíkovodíkových elastoméroch pre výrobu pneumatík a pracovnej obuvi. Pyrogénna silika nachádza využitie v silikónových elastoméroch predovšetkým pre medicínske aplikácie a izolačné materiály pre drôty a káble. [1, 21]

Uhlíkové sadze

Uhlíkové sadze sú produkované vo veľkom množstve a to kvôli ich rozšírenému použitiu ako výstuž v elastoméroch, hlavne pri aplikácii v pneumatikách. Takmer 90 % celkovej výroby sa využíva v gumárenskom priemysle.

Vyrábajú sa neúplným spaľovaním olejov v predhriatej zmesi vzduchu a zemného plynu v špeciálne konštruovaných peciach. Proces výroby je finančne náročný a preto sa hľadajú alternatívne zdroje ako je napríklad odpad z poľnohospodárstva.

Produkované sadze sú tvorené časticami nepravidelných tvarov s chemicky veľmi aktívnym povrchom, vďaka čomu vzniká pevná adhézia medzi plnivom a mnohými polymérmi.

Okrem automobilových pneumatík sa využívajú aj ako vodivé plnivá, pigmenty a stabilizátory. [1, 22]

2.3.3.3 Nanoplňivá

Nano-íl

Plnivá z nano-ílú sú založené na triede hlinito kremičitanov, ktorých najbežnejším zástupcom je montmorillonit. Táto hornina má vrstevnatú štruktúru a po rovnomernom rozptýlení a exfoliácii jednotlivých vrstiev do polymérnej matrice môžu byť vlastnosti polyméru dramaticky zlepšené. Zlepšenie zahŕňa zvýšenie pevnosti, vyššie moduly, tepelnú stabilitu, bariérové vlastnosti a zníženie horľavosti. Výhodou tohto plniva je taktiež jeho prírodný výskyt a nízka cena. Vrstevnaté kremičitany sú v nedotknutom stave hydrofilné. Väčšina v priemysle používaných polymérov je však hydrofóbna a preto sa disperzia nano-ílu vo väčšine polyméroch nedocieľuje jednoducho. [23]

Na prevedenie nano-ílu do polymérnej matrice je známych niekoľko metód – in situ polymerizácia, miešanie v roztoku a miešanie v tavenine, z ktorých sa za najekonomickejšiu považuje miešanie v tavenine, pretože nevyžaduje organické rozpúšťadlo. Na zlepšenie disperzie nano-ílu v kompozite sa počas interkalácie v tavenine obvykle používajú kompatibilizátory a procesné pomôcky. [24]

Uhlíkové nanotrubičky

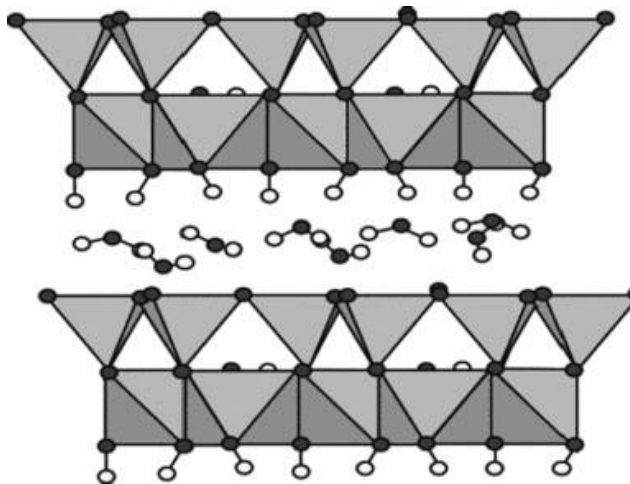
Uhlíkové nanotrubičky (Carbon nanotubes, CN) sú tvorené hexagonálnou sieťou pozostávajúcou z atómov uhlíka, ktoré tvoria bezšvové trubičky, pričom na každom konci je trubička uzavretá polovicou molekuly fullerénu. [25] V rámci CN rozlišujeme jednostenné a viacstenné. Jdnostenné CN vyzerajú ako vrstva grafitu zrolovaná do rúrky, pričom hexagonálne prstence sú spojené koherentne a zakončené „čiapočkou“. Viacstenné CN vzniknú postupným uzatváraním zmenšujúcich sa jednostenných CN do vnútra na princípe ruskej „matriošky“.

Sú známe tri hlavné spôsoby prípravy CN – výbojom v elektrickom oblúku, laserovou abláciou a chemickou depozíciou z plynnej fázy (Chemical vapour deposition, CVD). Najvhodnejšia na sériovú výrobu je metóda CVD. [26, 27]

Vďaka svojim mimoriadnym elektrickým, tepelným, mechanickým a optickým vlastnostiam a vysokému aspektnému pomeru a takisto vysokému pomeru povrchu k objemu, nachádzajú CN využitie v mnohých aplikáciách od mikroelektroniky až po letecký priemysel. [28]

Halloyzit

Halloyzit patrí do skupiny ílových minerálov s nanotubulárnou štruktúrou. Podľa stupňa hydratácie rozlišujeme halloyzit hydratovaný a dehydratovaný. Typická kryštálová štruktúra je ukázaná na Obrázku 2. Má podobné chemické zloženie ako kaolinit a jeho ideálny chemický vzorec je $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, kde n môže byť 2 pre hydratovaný a 0 pre dehydratovaný halloyzit. Od kaolinitu sa odlišuje predovšetkým prítomnosťou medzivrstvovej vody. [29]



Obrázok 2: Kryštálová štruktúra halloyzitu. [23]

Rôzne podmienky kryštalizácie a geologického vzniku spôsobili výskyt viacerých morfológií – tubulárna, guľôčková a doštičkovitá, z ktorých najbežnejšia a najvýznamnejšia je tubulárna štruktúra. [29] Halloyzitové duté nanotrúbky (HNT) s rozmermi vonkajšieho priemeru 30–50 nm, vnútorného priemeru 1–30 nm a dĺžky 100–2000 nm, sú formované rolovaním kaolinitových listov počas prírodného hydrotermálneho procesu. Steny HNT sú viacvrstvé a obsahujú hydroxylové skupiny na vonkajšom aj vnútornom povrchu. [30] Väčšina hydroxylových skupín je však vnútorných a preto je vonkajší povrch zložený hlavne zo siloxanov (O–Si–O).

Vďaka menšiemu množstvu hydroxylových skupín na povrchu je možné halloyzit relatívne ľahko dispergovať v polymérech bez nutnej exfoliácie. Polárny charakter vonkajšieho a vnútorného povrchu zapríčiňuje obzvlášť jednoduché rozptýlenie HNT v polárnych polyméroch ako sú epoxidy, polyamidy, polyvinyl alkohol a polyakryláty, ale dostatočné rozptýlenie nastáva aj v stredne polárnych polyméroch ako PVC a dokonca aj v nízko polárnom PE a PP. [31] Pomerne nízka cena, výhodná tubulárna štruktúra a taktiež ložiská rozšírené po celom svete robia z HNT veľmi vhodné plnivo pre polyméry.

2.4 Povrchová úprava plnív

2.4.1 Dôvody povrchových úprav

Ako bolo popísané v predchádzajúcich kapitolách, povrch plniva má rozhodujúcu úlohu pri vytváraní interakcií častica-matrica a častica-častica, ktoré sa následne odrážajú vo výsledných vlastnostiach kompozitného materiálu. Povrchové úpravy plnív slúžia na zmenu medzifázových interakcií. V prípade interakcií medzi plnivom a polymérnou matricou slúžia na ich zlepšenie. Naopak interakciám medzi časticami navzájom, ktoré vedú k tvorbe agregátov, sa pomocou povrchových úprav snažíme zabrániť. Povrchové úpravy taktiež slúžia na zjednodušenie procesu spracovania, napr. zmenšenie viskozity zmesi alebo zlepšenie stupňa začlenenia výstuže do polyméru. [1, 2]

Výsledkom lepších interakcií častica-matrica je väčšia adhézna sila na ich rozhraní. Tak ako aj v kompozitoch vystužených vláknami, tak aj v prípade časticových kompozitov má kvalitná adhézia na rozhraní rozhodujúci význam pre ich vlastnosti. Táto adhézia určuje množstvo prenesenej záťaže medzi komponentmi a efektívny prenos napätia je najdôležitejším faktorom, ktorý prispieva k pevnosti dvojfázových materiálov. Pre slabo viazané častice je prenos napätia na rozhraní častica-polymér neefektívny a preto tieto častice nemôžu niesť žiadnu záťaž. Výsledkom bude pokles pevnosti kompozitu so zvyšujúcim sa obsahom takýchto častíc. Avšak v prípade dobre viazaných častíc plniva, bude prídavok plniva do polyméru viesť k zvýšeniu jeho pevnosti. [10] Na zlepšenie adhézie sa používajú *väzbové činidlá*, ktoré predstavujú zlúčeniny schopné vytvoriť pevnú chemickú väzbu s časticou plniva aj s polymérnou matricou. Interakcia s polymérom vzniká v mieste jeho chemickej funkčnosti, ktoré je schopné reakcie s činidlom. Medzi často používané väzbové činidlá patria organosilany [1, 2]

Druhým typom povrchových úprav sú tzv. nereaktívne úpravy povrchu pomocou *neväzbových činidiel*. Tieto činidlá vytvárajú pevnú chemickú väzbu s časticami plniva, ale na rozdiel od väzbových činidiel iba slabú väzbu s polymérnou matricou. Zvyčajne sa povrch plniva pokrýva vrstvou nízko molekulárnych organických zlúčenín ako sú amfoterné povrchovo aktívne látky, ktoré majú jeden alebo viac polárnych skupín a dlhý alifatický koniec. [1, 2] Hlavným dôvodom vzniku agregátov je vysoká voľná povrchová energia používaných plnív, ktorá ako výsledok nereaktívnej povrchovej úpravy drasticky klesá. Menšia povrchová energia má za následok zníženie zmáčania, povrchového napätia a reverzibilnej adhézne práce. Takéto zmeny termodynamických veličín vedú k zníženiu oboch typov interakcií častica-častica a častica-matrica. Želaným efektom je zníženie vzniku interakcií častica-častica a preto sa nereaktívne povrchové úpravy používajú za účelom zníženia formovania agregátov. Ani takáto úprava povrchu však nemôže zabezpečiť úplnú homogenitu. [2, 14]

Pre dosiahnutie pozitívneho efektu povrchovej úpravy je potrebný výber vhodného modifikátora (väzobné činidlá, povrchovo aktívne látky, atď.) použitého na úpravu vzhľadom na dané plnivo a matricu. Takisto je dôležité aj množstvo použitého modifikátoru. Zistenie optimálneho množstva je nevyhnutné pre účinnú úpravu. Nedostatočné množstvo nedocieli požadovaný efekt, zatiaľ čo prebytočné množstvo vedie k procesným problémom, tak ako aj k zhoršeniu mechanických vlastností a vzhľadu produktu. [2]

2.4.2 Úprava modifikátormi

2.4.2.1 *Nasýtené mastné kyseliny*

Nasýtené mastné kyseliny sú príkladom klasických neväzbových činidiel a používajú sa predovšetkým na povrchovú úpravu uhličitanu vápenatého a bázických plnív. S týmito plnivami kyslá skupina reaguje na povrchu za vzniku pevnej väzby, čím sa vytvorí čiastočná soľ. Takto vytvorená povrchová vrstva sa pomerne ľahko aplikuje, je lacná a prispieva k celej rade kladných efektov, vrátane jednoduchšieho spracovávaní a zníženia absorpcie vody. Za prijateľných podmienok môže taktiež viesť k vylepšeniu disperzie.

Používané mastné kyseliny pozostávajú prevažne z nerozvetvených, nasýtených uhľovodíkových reťazcov obsahujúcich párny počet atómov uhlíka (väčšinou nie viac ako 18). Reťazce s takouto dĺžkou sú príliš krátke na to, aby sa preplietli s polymérnou maticou a taktiež s ňou nevykazujú chemickú reaktivitu. Vrstva vzniknutá na povrchu plniva preto všeobecne interaguje s maticou iba slabo. To následne spôsobuje oddeľovanie častíc plniva už pri relatívne nízkom napätí. Následkom tohto efektu je pokles celkovej pevnosti plneného polyméru, hoci v niektorých prípadoch bolo pozorované významné zlepšenie vlastností ako sú elongácia a tvrdosť. V skutočnosti sa veľmi často v polypropyléne používa uhličitan vápenatý povrchovo ošetrovaný mastnými kyselinami kvôli zisku výbornej rázovej húževnatosti.

Mastné kyseliny je z ekonomického hľadiska najvýhodnejšie získavať z prírodných zdrojov. Najľahšie dostupné, najlacnejšie a preto aj najčastejšie používané sú mastné kyseliny s osemnástimi atómami uhlíka. Výhodou je, že tieto mastné kyseliny sú schopné vytvoriť stabilnú hydrofóbnu vrstvu. V skutočnosti sa na povrchovú úpravu v priemysle vždy používajú zmesi kyselín, pretože separácia čistých zložiek je nákladná. Tieto zmesi môžu obsahovať kyseliny s reťazcami rôznych dĺžok a aj malé množstvo nenasýtených reťazcov a látok, ktoré nie sú kyseliny. [1]

2.4.2.2 *Kyselina steárová*

Kyselina steárová je najčastejšie používaným povrchovým modifikátorom spomedzi mastných kyselín. Pri aplikácii sa používa zmes nasýtených a nenasýtených kyselín často s obsahom kyseliny steárovej pod 60 %. Najčastejšie sa používa na povrchovú úpravu uhličitanu vápenatého. K ostatným plnivám, ktoré ňou môžu byť modifikované patria hydroxid horečnatý a hlinitý, zásaditý uhličitan horečnatý, dolomit a magnezit. [1]

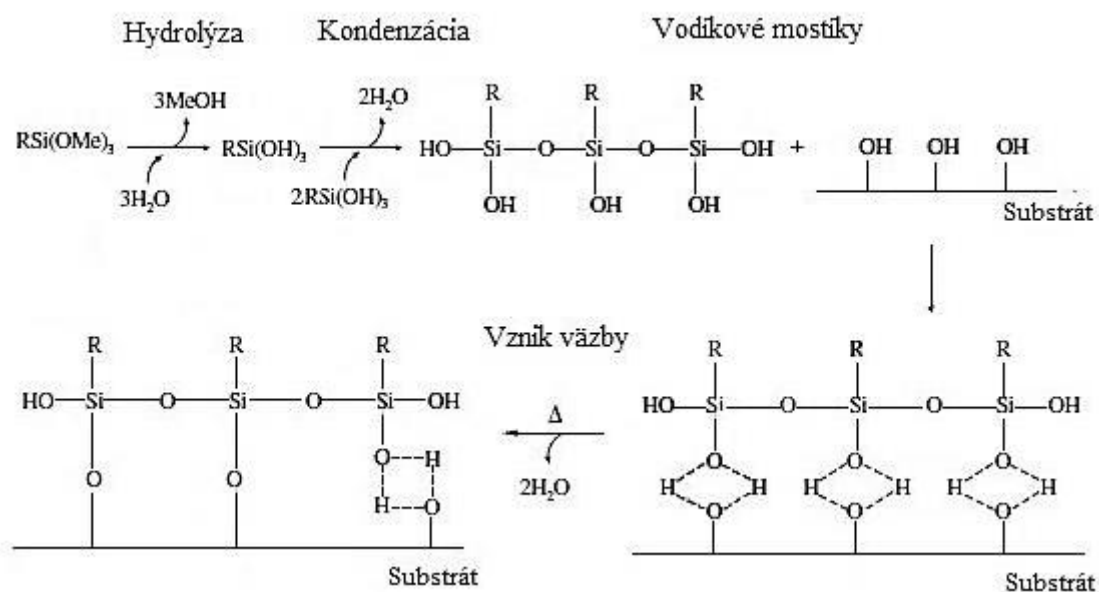
Kyselina sa absorbuje na polárny povrch plniva cez karboxylovú skupinu za vzniku stearátu. Najviac preskúmaná je aplikácia kyseliny steárovej na povrch uhličitanu vápenatého. V prípade dostatočného množstva kyseliny vzniká na povrchu minerálneho plniva monomolekulárna vrstva a alkylové reťazce sú orientované kolmo k povrchu a sú obmedzené v pohybe. Vzniknutá vrstva zníži povrchovú energiu, čím sa zmenšia interakcie častica-častica a taktiež zmení hydrofilný charakter povrchu uhličitanu vápenatého na hydrofóbny. V prípade použitia nadbytku kyseliny steárovej sa vytvára viacmolekulárna vrstva, pričom iba monomolekulárna je viazaná chemisorpciou a ostatné sú absorbované fyzikálne, pričom sa navzájom dotýkajú koncami reťazcov. Nadbytočné množstvo kyseliny spôsobuje problémy pri spracovávaní plniva a zhoršenie mechanických vlastností. [32, 33]

2.4.2.3 Organosilany

Medzi veľmi často používané povrchové modifikátory patria organosilany s obecným vzorcom $(R)_{4-n} - Si - X_n$, kde n nadobúda hodnoty 1–3. X je hydrolyzovateľná skupina, ktorá reaguje s hydroxylovou skupinou na povrchu plniva za vzniku stabilnej väzby a zvyčajne to býva alkoxy skupina, acyloxy skupina, amín alebo halogén. R môže predstavovať buď skupinu inertnú k matrici alebo skupinu, ktorá obsahuje funkčné miesto schopné reagovať s polymérnou matricou. V prípade reaktívnej R skupiny hovoríme o *silanových väzbových činidlách*. [1, 34]

Silanové väzbové činidlá obsahujú dve rôzne funkčné skupiny z nich jedna je schopná reakcie s anorganickým materiálom a druhá s organickou matricou, čím sa medzi týmito dvomi komponentmi vytvorí stála väzba. Všetky komerčne používané činidlá obsahujú tri alkoxy skupiny a jednu organofunkčnú skupinu: $R - Si - (OR')_3$. [1, 34] Pred naviazaním na hydroxylovú skupinu na povrchu plniva musia byť najskôr alkoxy skupiny aktivované hydrolýzou. V prípade veľmi reaktívnych funkčných skupín X ako sú halogény a vysokej teploty, reakcia s povrchom plniva prebehne aj bez hydrolýzy.

Vo väčšine aplikácií povrchových úprav pozostáva reakcia trialkoxysilanov zo štyroch krokov (Obrázok 3). Prvým krokom je už spomínaná hydrolýza troch alkoxy skupín za tvorby silanolov. Hydrolýza je vratná reakcia a prebieha pri mierne kyslom pH, čím sa podporí vznik stabilných silanolov. Nasleduje ich čiastočná kondenzácia sprevádzaná odštiepením vody a vznikom oligomérov. Kyslé prostredie taktiež minimalizuje stupeň kondenzácie oligomérov s vyššou molekulovou hmotnosťou a produkty hydrolýzy sú preto malé molekuly dimérov a nízkomolekulárne oligoméry. Oligoméry sa potom viažu vodíkovými mostíkmi na OH skupiny substrátu. Nakoniec počas sušenia alebo vytvrdzovania sa vytvorí kovalentná väzba so substrátom za súčasnej straty vody. Na rozhraní je väčšinou iba jedna väzba od každého atómu kremíku daného organosilanu. Zvyšné silanolové skupiny buď kondenzujú so silanolovou skupinou druhej zlúčeniny alebo zostávajú voľné. [34, 35]



Obrázok 3: Reakcia trimetoxy silanu s anorganickým substrátom [34]

Pre reakciu organosilanov sú teda potrebné povrchové hydroxyly. Z toho vyplýva, že povrchová úprava je efektívna na plnivách s vysokou koncentráciou reaktívnych hydroxylov. Medzi vhodné materiály patria kremeň, kremičitany (vrátane skla), oxidy a hydroxidy. Organosilany sú iba málo účinné v prípade uhlíkových sadzí a takmer neúčinné na povrch síranov a uhličitanov. Efektivita modifikácie povrchu silanovými väzbovými činidlami je zhrnutá v Tabuľke 2. [1]

Tabuľka 2: Efektivita silanových väzbových činidiel pre rôzne anorganické materiály [36]

Stupeň efektivity	Anorganický materiál
Veľmi efektívne	sklo, oxid kremičitý, oxid hlinitý
Efektívne	mastenec, sľuda, hliník, hydroxid hlinitý, íl
Málo efektívne	azbest, oxid titaničitý, oxid zinočnatý, oxidy železa
Takmer neefektívne	grafit, uhlíkové sadze, karbid vápenatý

Ako už bolo spomenuté väčšinu silanov predstavujú tri alkoxy deriváty. Najbežnejšie sú metoxy-, etoxy- a metoxy-etoxyskupiny. Medzi organofunkčné skupiny silanov najviac používaných v časticami plnených kompozitoch patria amino, epoxidové, vinylové, merkaptó, metakrylátové a sulfidové skupiny.

Vinylová skupina silanov býva priamo pripojená k atómu kremíka a silany s takouto funkčnosťou sú vhodné pre polyméry, ktoré sa vytvrdzujú vznikom voľných radikálov. Obzvlášť efektívne sú pri polymerizácii etylénu, propylénu a diénov. Vinylová skupina sa však nezhoduje s reakčnými parametrami väčšiny nenasýtených polyesterov. Z tohto dôvodu sa často preferujú metakrylátové funkčné silany, ktoré podstupujú adíciu oveľa rýchlejšie ako vinyl-silany a preto sa používajú v spojení s akrylátmi a polyesterami. [1, 34]

Komerčne používané epoxysilany sú založené na 3-glycidoxypropytrimetoxysilane. Aj keď je tento typ silanov vhodný pre mnohé systémy, kvôli svojej vysokej cene sa prevažne používa iba pre epoxidové živice.

Ďalším často používaným typom silanu sú amino funkčné silany predovšetkým tie, ktoré sú založené na γ -aminopropyle. Vďaka jeho veľkej univerzálnosti je vhodný pre epoxidy, fenoly, urethany, polyamidy a aj niektoré termoplasty a elastoméry. Na rozdiel od väčšiny silanov dávajú aminosilany stabilné vodné roztoky. Tento fakt sa vysvetľuje vznikom vodíkových mostíkov medzi hydrolýzou vzniknutým silanolom a primárnym amínom.

Pre elastoméry, ktoré sa vytvrdzujú sírou sú vhodné dva druhy silanov – γ -merkaptó propyl silan a viaceré polysulfidové silany (predovšetkým tetrasulfidové). [1]

2.4.3 Úprava plazmou

2.4.3.1 Definícia plazmy

V roku 1928 označil Langmuir termínom plazma vnútornú časť elektrického výboja, na ktorú nemali vplyv steny a elektródy výbojky. Plazma ako ionizovaný plyn sa často označuje aj ako štvrté skupenstvo. V súčasnosti pojem plazma pomenúva systém kvázineutrálnych častíc vo forme plynnej alebo akoby tekutej zmesi voľných elektrónov a iónov, často obsahujúcich aj neutrálne častice (atómy, molekuly), s veľkou priemernou kinetickou energiou elektrónov a ostatných častíc plazmy (0,2 eV až 2 MeV na časticu). Vzťahujúc na kvázineutralitu a prítomnosť voľných nosičov náboja, najpodstatnejším znakom plazmy je jej tendencia minimalizovať vonkajšie elektrické a magnetické pole vo vnútri hmoty, na rozdiel od jej správania k okolitému plášťu. [37, 38]

2.4.3.2 Rozdelenie plazmy

Podľa pomeru počtu nabitých a neutrálnych častíc rozoznávame silne ionizovanú a slabo ionizovanú plazmu. *Slabo ionizovaná plazma* obsahuje zanedbateľne malú koncentráciu nabitých častíc oproti koncentrácii neutrálnych molekúl. V dôsledku toho sa nabité častice prevažne zrážajú s molekulami plynu. Na druhej strane v *silne ionizovanej plazme* prevláda koncentrácia nabitých častíc a teda aj ich vzájomné zrážky.

Na základe strednej energie častíc, ktorá sa odráža v ich teplote rozlíšujeme plazmu nízko-teplotnú a vysoko-teplotnú (Tabuľka 3). [37] Vysoko-teplotná plazma pozostáva z aktívnych častíc, ktoré sú v stave tepelnej rovnováhy. Nízko-teplotná plazma sa ďalej rozdeľuje na termálnu plazmu, ktorá sa nachádza v stave lokálnej teplotnej rovnováhy a na netermálnu plazmu, ktorá sa taktiež označuje ako „nerovnovážna“ plazma. [39]

Tabuľka 3: Rozdelenie plazmy [38]

Plazma	Teplota	Výskyt
Nízko-teplotná	$T_i \approx T \approx 300 \text{ K}$	tlecí výboj za nízkeho tlaku
netermálna (studená)	$T_i \ll T_e \leq 10^5 \text{ K}$	
termálna (horúca)	$T_e \approx T_i \approx T \leq 2 \times 10^4 \text{ K}$	oblúková plazma za normálneho tlaku
Vysoko-teplotná	$T_i \approx T_e \geq 10^7 \text{ K}$	fúzna plazma, vnútro hviezd

2.4.3.3 Nízko-teplotná plazma a jej využitie v povrchových úpravách

Široké rozpätie teplôt umožňuje využitie plazmových technológií vo veľkom množstve aplikácií – povrchové úpravy, depozícia tenkých vrstiev, zneškodňovanie pevného odpadu, čistenie vzduchu, povrchová sterilizácia a veľa ďalších. Toto je čiastočne aj vďaka faktu, že plazma predstavuje dobre udržiavateľnú alternatívu pre mnohé chemicky agresívne metódy, ktoré sú neekologické.

Pojmom *netermálna nízko-teplotná plazma* sa typicky označuje ionizovaný plyn pri zníženom tlaku a nízkej hustote častíc. [39] Obsahuje teda čiastočne ionizovaný plyn, ktorý pozostáva z elektrónov s oveľa vyššou teplotou ako je teplota iónov. Vysoko energetické elektróny a nízkoenergetické ióny môžu iniciovať reakcie v priestore plazmy bez nadmerného

zahriatia, ktoré by mohlo spôsobiť degradáciu substrátu. [40] Tento typ plazmy umožňuje modifikáciu kľúčových parametrov (výkon, frekvencia, tlak v plazmovej komore, zmes plynu, tok plynu a doba expozície), čím následne môžeme na povrch substrátu zaviesť potrebné zmeny. Veľkou výhodou je aj dosiahnutie požadovaného efektu bez zmeny vlastností vnútorného objemu.

Pri generovaní nízкотеплотnej plazmy je na začiatku plyn rozptýlený v reakčnej zóne. Po aplikovaní dostatočne veľkého napätia sa za normálnych podmienok nevodivý plyn rozkladá na negatívne nabité elektróny a kladne nabité ióny a začne aktívne viesť elektrický prúd. Požadované napätie závisí na zložení plynu. [39]

Pri povrchovej úprave nízкотеплотnou plazmou môžu nastať dve situácie – plazmová polymerizácia alebo plazmová ablácia, čo sú dva úplne odlišné efekty. Ktorá zo situácií nastane vo veľkom závisí na použitom plyne. Ak plyn plazmy obsahuje vysoký podiel uhlíkových a vodíkových atómov, ako napr. metán, etylén a etanol, plazma vyústi v polymerizáciu. Na druhej strane, ak má plyn plazmy vysokú elektrónovú afinitu, ako oxidačné plyny, vzduch CF_4 alebo SF_6 , tak úprava plazmou bude mať veľkú tendenciu k ablácii. [41]

Pri povrchových reakciách vyvolaných plazmovými metódami sa uplatňujú dva mechanizmy – fyzikálny a chemický. Fyzikálna reakcia je spôsobená iónovou aktivitou. Ióny získavajú náboj a kinetickú energiu z aktívneho elektrického poľa generovaného z elektródy. Molekuly a atómy sú následne vyrazené z cieľového povrchu ako je energia z elektrického poľa prenášaná na tieto ióny. Výsledkom tohto bombardovania je zvýšená drsnosť povrchu substrátu. Mechanizmus chemickej reakcie z plazmového výboja závisí na voľných radikáloch, ktoré vznikajú na povrchu. Tieto chemicky aktívne voľné radikály znížia aktivačný potenciál prípadnej chemickej reakcie ďalších reaktantov s povrchom substrátu. V prípade takejto úpravy časticových plnív, by zvýšená drsnosť a voľné radikály mohli mať za následok zlepšenú adhéziu medzi plnivom a matricou respektíve plnivom a väzbovým činidlom. [39]

Plazmové technológie preto predstavujú celú radu možností pre efektívnu modifikáciu povrchov práškových plnív.

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Použité materiály

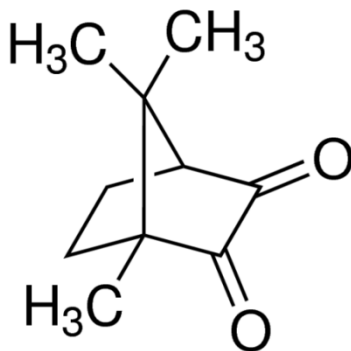
Ako upravované plnivo bol použitý Halloyzit od firmy SIGMA-ALDRICH (HA). Základné vlastnosti plniva sú uvedené v Tabuľke 4.

Tabuľka 4: Základné vlastnosti použitého halloyzitu

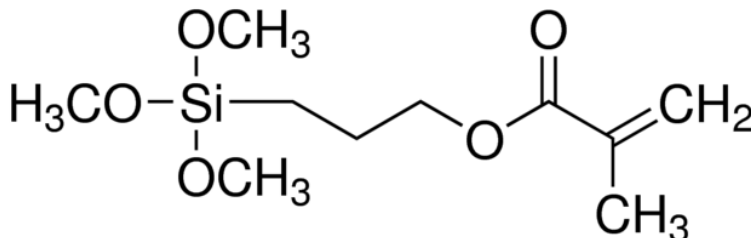
Forma	nanoprášok
Priemer × dĺžka	30–70 nm × 1–3 μm
Objem pórov	1,26–1,34 ml/g
Špecifický povrch	64 m ² /g
Hustota	2,53 g/cm ³

Matrica na kompozitné vzorky pozostávala z nasledujúcich monomérov od ESSTECH Inc. – bisfenol A etoxylát dimetakrylát (bis-EMA), bisfenol A glycerolát dimetakrylát (bis-GMA), trietylenglykol dimetakrylát (TEGDMA) v molárnom pomere bis-EMA:bis-GMA:TEGDMA = 5:1:1. Ako iniciátori boli použité camphorquinone (97%) (Obrázok 4) 1,2 mol.% a dimetylaminoetyl metakrylát (98%) 1,0 mol.%, obidva od firmy SIGMA ALDRICH

Na silanizáciu bol použitý γ -metacryloxypropyltrimetoxysilan (MPTMS, 98%) od SIGMA ALDRICH (Obrázok 5) so špecifickou povrchovou zmáčavosťou 314 m²/g a ako rozpúšťadlo acetón.



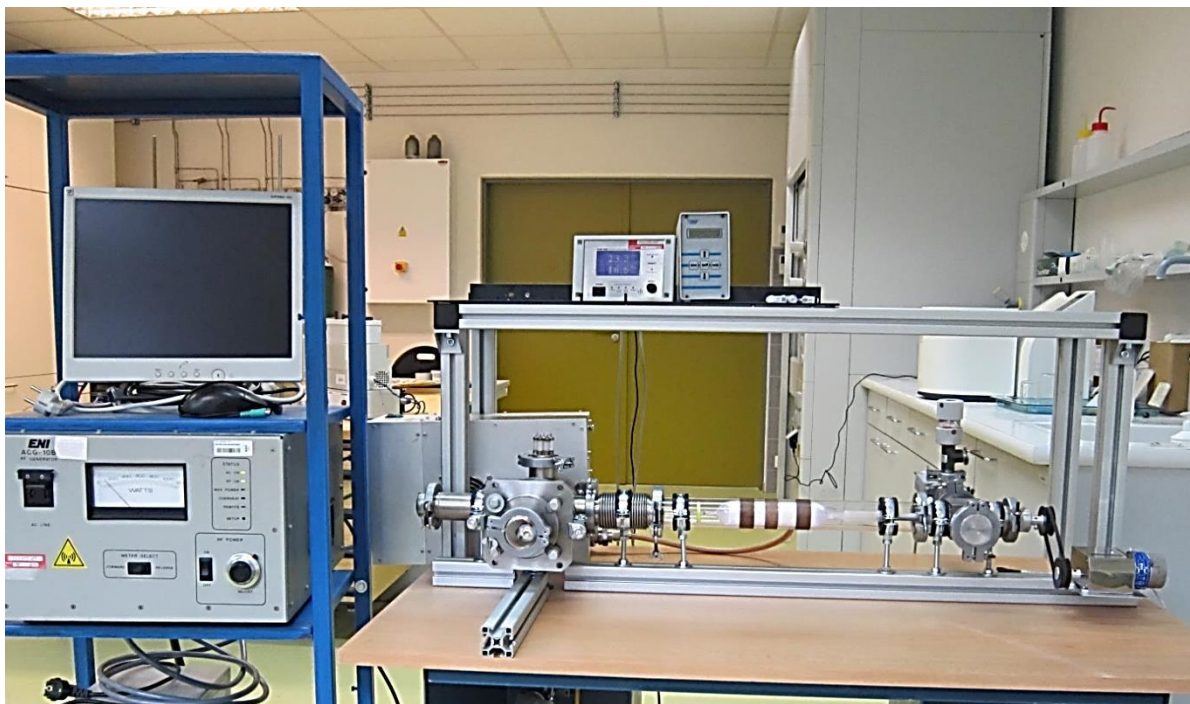
Obrázok 4: Camphorquinone



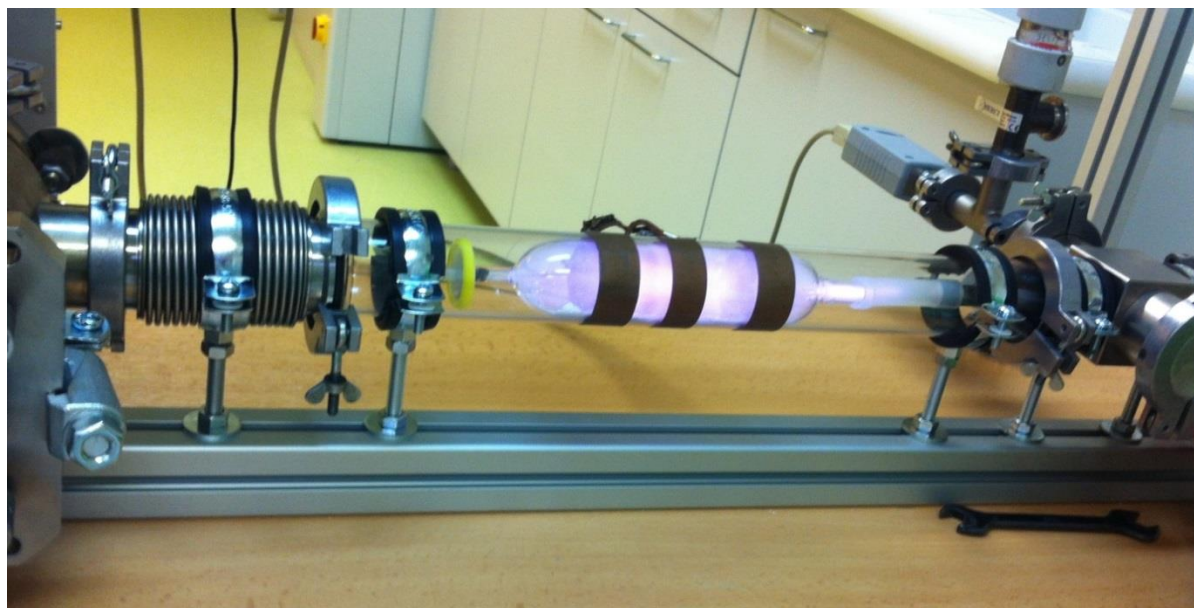
Obrázok 5: γ -metacryloxypropyltrimetoxysilan

3.2 Opracovanie povrchu plniva v plazme

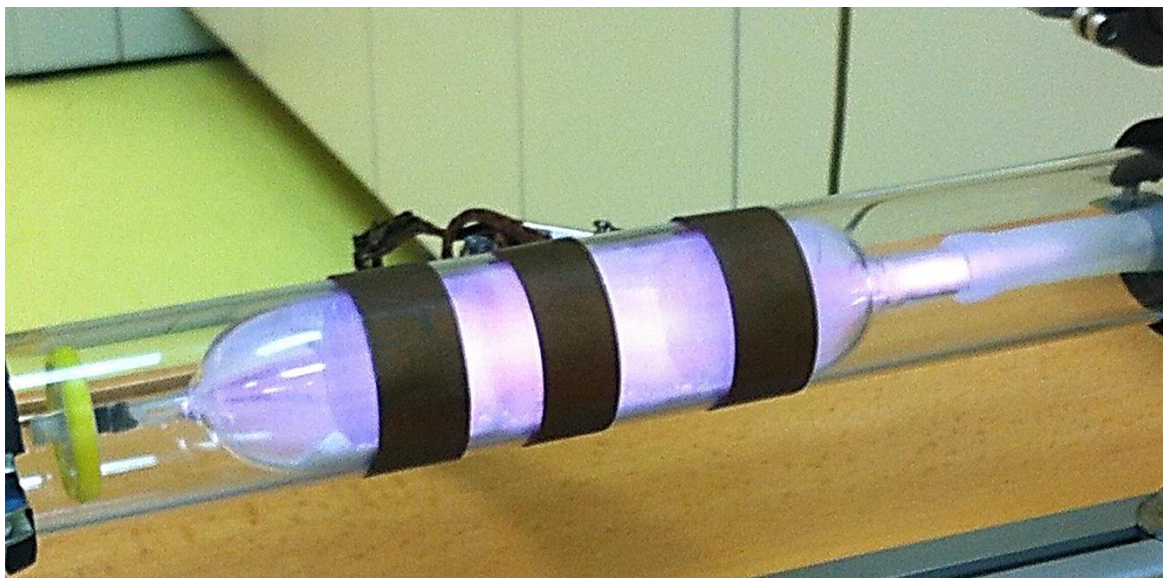
Plazmatická úprava plniva bola prevedená v nízкотеплотnej plazme za zníženého tlaku. Základné časti zariadenia nízкотlakovej plazmy (Obrázok 6) sú generátor sínusových vln o frekvencii 13,56 MHz, prispôbovací člen, sklenený reaktor a ihlový ventil. Celý systém je vákuovo tesný a preto sú všetky komponenty osadené vákuovými prírubami. Vákuum zabezpečuje olejová výveva schopná vyvinúť technické vákuum. Okolo skleneného reaktora sú elektródy (Obrázok 7) a do vnútra sa vkladá sklenená banka so vzorkou opatrená malou fritou (Obrázok 8), ktorá zabráňuje úletu práškoveho plniva.



Obrázok 6: Zariadenie na plazmatickú úpravu plniva



Obrázok 7: Detail plazmového reaktora



Obrázok 8: Detail plazmového reaktora s nadávkovaným plnivom

Úprava plniva prebiehala pri výkone generátora 100 W, procesnom tlaku 10–35 Pa, po dobu 10 minút. Ako prostredie plazmového výboja bol vpúšťaný vzduch.

3.3 Silanizácia plniva

Potrebné množstvo silanu bolo vypočítané podľa rovnice 1:

$$\text{množstvo MPTMS(g)} = \frac{\text{množstvo HNT (g)} \cdot \text{špecifický povrch HNT (m}^2\text{/g)}}{\text{minimálna plocha pokryvu MPTMS(m}^2\text{/g)}} \quad (1)$$

Silanizácia bola prevedená v dvoch rôznych roztokoch. Prvý roztok pozostával z acetónu (97,5 hm.%), vody (2 hm.%) a MPTMS (0,5 hm.%). Druhý roztok mal rovnaké zloženie, ale jeho pH bolo upravené kyselinou octovou na hodnotu 4. Pripravený roztok bol najskôr 15 minút miešaný pomocou magnetickej miešačky. Následne bolo do roztoku pridané plnivo a zmes bola za stáleho miešania zahrievaná pri teplote 50 °C po dobu 2 hodín (Obrázok 9). Plnivo bolo izolované oddestilovaním väčšiny rozpúšťadla (Obrázok 10) a následným odparením zvyšku roztoku. Vlhké plnivo bolo dosušené pri laboratórnej teplote po dobu 12 hodín. Pred ďalším použitím bolo plnivo homogenizované pomocou roztieračky s roztieradlom. Týmto spôsobom bolo v prvom roztoku upravené čisté plnivo HA a takisto najskôr v plazme upravené plnivo HA a v druhom roztoku bolo silanizované čisté plnivo HA. HA po úprave v druhom roztoku bol pred dosušením na vzduchu niekoľkokrát dekantovaný destilovanou vodou.



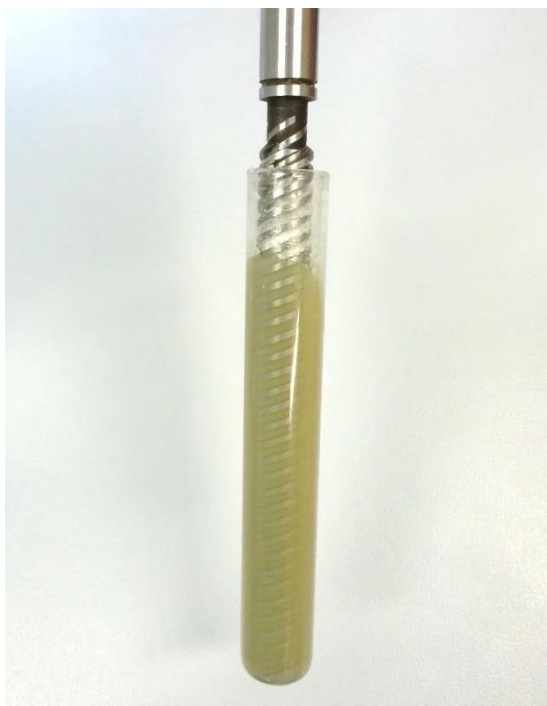
Obrázok 9: Aparatúra silanizácie



Obrázok 10: Destilačná aparatúra

3.4 Príprava skúšobných teliesok

Skúšobné telieska boli pripravené z miešaním matrice, ktorej zloženie je uvedené v použitých chemikáliách, s daným plnivom. Ako plnivo bol použitý HA neupravený, upravený plazmou, upravený silanizáciou (oboma metódami) a upravený plazmou aj silanizáciou. Vždy bolo miešaných 40 obj. % daného plniva s matricou v skúmavke elektrickým miešadlom (Obrázok 11). Vzniknutá zmes bola ručne pomocou špachtle nadávkovaná do silikónovej formy (Obrázok 12) pre telieska na skúšku 3-bodového ohybu podľa normy ČSN EN ISO 10 477. Forma bola zakrytá priehľadnou fóliou a vytvrdená svetlom vo vákuovom vytvrdzovacom zariadení TARGIS POWER po dobu 5 minút z oboch strán. Pred ďalším testovaním boli skúšobné telieska ponechané týždeň na dotvrdenie.



Obrázok 11: Miešanie matrice s plnivom



Obrázok 12: Naplnená forma na skúšobné telieska

3.5 Metódy charakterizácie materiálov

3.5.1 Metóda dynamického rozptylu svetla (DLS – Dynamic Light Scattering)

Metóda dynamického rozptylu svetla je neinvazívna, dobre zavedená technika pre meranie veľkosti a distribúcie veľkosti molekúl a častíc typicky v submikrónovej oblasti. Metóda si vyžaduje rozptýlenie alebo rozpustenie meraného systému v kvapaline. Brownov pohyb spôsobuje neustály neusporiadaný pohyb častíc systému, čo vyvolá rozptyl svetla z laserového zdroja. Následne sa merajú fluktuácie intenzity rozptýleného svetla a určí sa difúzny koeficient. Z neho možno jednoducho zo znalosti Stokes-Einsteinovej rovnice určiť veľkosť častíc. Získa sa tak hydrodynamický priemer, čo je priemer guľovej častice s rovnakým difúznym koeficientom ako má meraná častica. Výstup merania je intenzitná distribúcia veľkosti častíc, ktorá sa dá previesť na objemovú a početnú distribúciu. [42, 43]

Distribúcia veľkosti častíc bola zmeraná na disperznom analyzátore Zetasizer Nano ZS s laserom o vlnovej dĺžke 633 nm ako zdrojom svetla. Ako disperzné prostredie bol použitý monomér TEGDMA.

3.5.2 Fotónová krížová korelačná spektroskopia (PCCS – Photon Cross-correlation Spectroscopy)

PCCS je nová technika, ktorá umožňuje meranie veľkosti častíc v rozsahu 1 nm až 10 μm v suspenziách a emulziách. Je obdobou fotónovej korelačnej spektroskopie (PCS – *Photon Correlation Spectroscopy*), častejšie označovanej ako metóda dynamického rozptylu svetla.

Hlavným princípom PCCS je 3D krížová korelačná technika, ktorá vďaka špeciálnej geometrii rozptylu zabezpečuje oddelenie jedenkrát rozptýleného svetla od viacnásobne rozptýlených frakcií. Rozptyl svetla je spôsobený Brownovým pohybom a snímanie časovej zmeny rozptýleného svetla umožňuje výpočet difúznej konštanty a tým aj rozmeru častice. Snímanie jedenkrát rozptýlených podielov svetla je bezpodmienečným predpokladom pre korektný výsledok. V pôvodnej metóde PCS sa tento efekt dosahoval extrémnym zriedením suspenzií, ktoré ale implikuje iba veľmi slabé signály merania a taktiež zlý pomer signál/šum. PCCS umožňuje analýzy vzoriek s vyššou koncentráciou. [44, 45]

Meranie bolo uskutočnené na analyzátore NANOPHOX so žiarením o vlnovej dĺžke 632,8 nm pri teplote 25 °C. Ako disperzné prostredie bol použitý monomér TEGDMA.

3.5.3 Ramanova spektroskopia

Ramanova spektroskopia je moderná analytická metóda využívajúca vibrácie molekúl. Táto metóda je podobná infračervenej spektroskopii, ale založená je na Ramanovom rozptyle, ktorý bol popísaný v roku 1928 ako neelastický optický rozptyl.

Technika pozostáva z ožiarenia vzorky monochromatickým žiarením. Časť žiarenia je absorbovaná a časť rozptýlená. V Ramanovej spektroskopii sa deteguje tá časť rozptýleného žiarenia, ktorá má v dôsledku nepružnej zrážky zmenenú vlnovú dĺžku oproti pôvodnému žiareniu. V prípade dokonale pružnej zrážky sa svetlo rozptýli bez zmeny vlnovej dĺžky. Zmena vlnovej dĺžky nastáva pri interakcii žiarenia s molekulou, čo spôsobí zmenu jej vibračných stavov. Metóda umožňuje analýzu širokého spektra látok – pevných (kryštalické

aj amorfné látky, kovy, polovodiče, polyméry, ...), kvapalín, plynov a taktiež povrchov. Ramanova spektroskopia môže byť použitá na kvalitatívnu aj kvantitatívnu analýzu a nevyžaduje veľké množstvo vzorky. Nie je však vhodná pre látky, ktoré vykazujú fluorescenciu, pretože fluorescenčné signály ľahko potlačia všeobecne slabé Ramanovské signály. [46, 47]

Analýzy boli prevedené priamo na čistých práškových vzorkách na FTIR spektrometre NICOLET IS 50.

3.5.4 Termogravimetrická analýza (TGA)

Termogravimetria je základná metóda termickej analýzy, ktorej princípom je štúdium zmeny hmotnosti, ktoré prebiehajú v meranom systéme v závislosti na teplote (alebo čase) v kontrolovanej atmosfére. Zmena hmotnosti je sledovaná na citlivých mikrováhach. Meranie môže prebiehať buď v inertnom prostredí (dusíková, argónová atmosféra) alebo v oxidačnom prostredí (vzduch). Výsledkom analýzy je termogravimetrická krivka. Pomocou termogravimetrie teda ľahko stanovíme teplotnú alebo teplotne-oxidačnú stabilitu látky a analýzou krokov degradácie taktiež určíme zloženie vzorky, obsah vlhkosti, obsah organickej a anorganickej hmoty. [48, 49]

Metódou TGA bol v skúšobných telieskach určený presný obsah plniva a vo vzorkách upravovaného plniva bolo určené presné množstvo prítomného silanu. Práškové plnivé boli pred meraním sušené pri 60 °C po dobu 12 hodín. Na analýzu bol použitý prístroj TGA Q500 od firmy TA Instruments. Meranie prebiehalo v rozsahu teplôt 40–600 °C pri kroku 20 °C/min v atmosfére dusíku do 550 °C a následne v atmosfére vzduchu pri 20 °C/min do 600 °C.

3.5.5 Skenovacia (rastrovacia) elektrónová mikroskopia (SEM)

Skenovacia elektrónová mikroskopia sa bežne využíva na zobrazenie a analýzu povrchov takmer ľubovoľne veľkých vzoriek. Najlepšie používané mikroskopy sú schopné dosiahnuť rozlíšenie až 0,4 nm a zväčšenie 1 000 000×

Princípom pozorovania v skenovacom elektrónovom mikroskope je interakcia zväzku primárnych elektrónov s povrchom vzorky za uvoľnenia sekundárnych elektrónov, ktoré sú snímané detektorom. Aby nedochádzalo k interakciám elektrónov s atmosférou, musí byť vzorka aj zväzok elektrónov umiestnené vo vákuu. Detekcia sekundárnych elektrónov umožňuje získať informácie o vonkajšej morfológii, chemickom zložení a kryštálovej štruktúre materiálu vzorky. [50, 51]

Na štúdiu mikroštruktúry vzoriek časticových kompozitov bol použitý skenovací elektrónový mikroskop JEOL JSM-7600F. Pred meraním boli vzorky pokovované zlatom.

3.5.6 Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy)

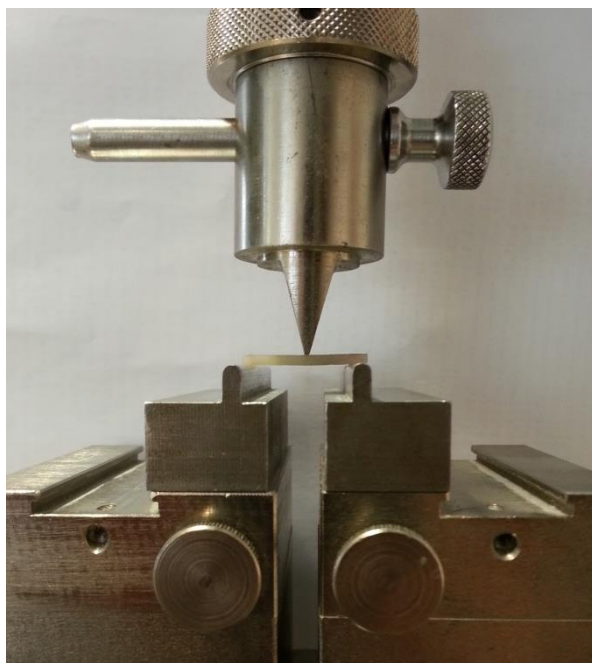
Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia je v súčasnosti jedna z najviac používaných metód analýzy povrchu pevných látok. Podstatou tejto metódy je vystavenie vzorky röntgenovému žiareniu, čo spôsobí excitáciu elektrónov v atómoch vzorky a pokiaľ je ich väzbová energia

menšia ako energia žiarenia, budú tieto elektróny emitované. Následne je meraná kinetická energia a početnosť emitovaných elektrónov z hornej vrstvy 1–10 nm analyzovaného materiálu. Vďaka známej hodnote energie budiaceho žiarenia a zistenej hodnote kinetickej energie sme touto technikou schopní zistiť väzbovú energiu elektrónov každého prvku okrem vodíka a hélia. Metóda XPS môže byť použitá pre kvalitatívnu, ale aj kvantitatívnu a štruktúrnu analýzu povrchu materiálov. [52, 53]

XPS analýza bola prevedená na zariadení AXIS Ultra, vzorky plniva boli umiestnené na uhlíkovej páske.

3.5.7 Skúška ohybových vlastností

Vzorky kompozitu boli podrobené testu ohybových vlastností na univerzálnom testovacom prístroji ZWICK Z 010. Test bol prevedený v trojbodovom usporiadaní podľa normy ČSN EN ISO 10 477. Skúšobné teleso bolo umiestnené na podpery s priemerom 3,15 mm a prostredný tŕň naň pôsobil silou až kým nedošlo k lomu. Rozpätie podpier bolo nastavené na 20 mm a tŕň, umiestnený na pohyblivej 500N hlavici, pôsobil v strede medzi podperami. Usporiadanie testu je zobrazené na Obrázku 13. Teleso bolo zaťažované konštantnou rýchlosťou 1 mm/min. Jeden test bol vždy prevedený na šiestich skúšobných telesách jednej vzorky. Z testu bol zistený modul pružnosti v ohybe a pevnosť v ohybe.



Obrázok 13: Meranie trojbodového ohybu

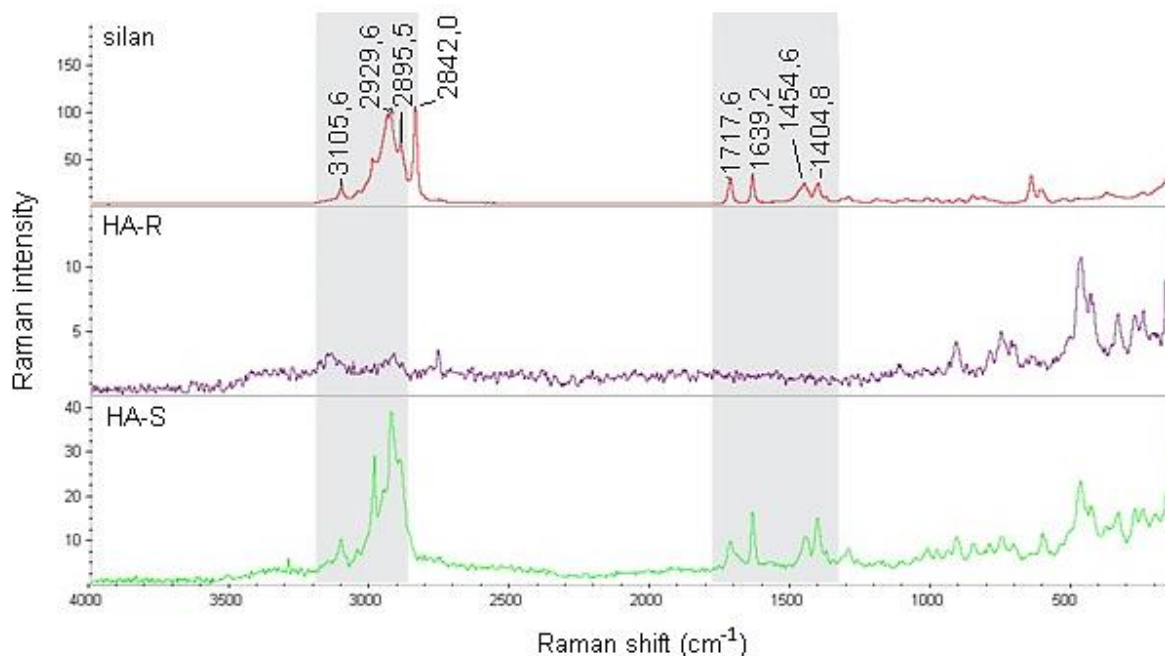
4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

4.1 Charakteristika povrchu upravovaného plniva

Na zistenie zmeny štruktúry povrchu halloyzitového plniva po jeho úprave, či už v plazme alebo silanizáciou, bola použitá Ramanova a röntgenová fotoelektrónová spektroskopia. Z oboch metód boli získané spektrá neupraveného (HA-R), v plazme upraveného (HA-P), silanizovaného (bez zmeny pH – HA-S, pri kyslom pH – HA-KS) a v plazme upraveného a následne silanizovaného (HA-PS) plniva.

4.1.1 Ramanova spektroskopia

Ramanove spektrá čistého a osilanizovaného plniva a takisto samotného silanu (MPTMS) sú zobrazené na Obrázku 14. Spektrá plnív po silanizácii obidvoma metódami sú zhodné. Pri porovnaní spektier silanu, čistého plniva a silanizovaných plnív jasne vidno ako po silanizácii pribudli do spektra čistého plniva píky odpovedajúce charakteristickým skupinám silanu. Chýba iba pík odpovedajúci metoxy skupinám (2842 cm^{-1}), ktoré zo silanu vymizli pri hydrolýze. Meraním v plazme upraveného plniva sme neboli schopný získať interpretovateľné spektrum (Príloha 1), pretože vzorka vykazovala fluorescenciu. Plnivo upravené v plazme a silanizáciou, taktiež vykazovalo fluorescenciu, ale v jeho spektre (Príloha 2) sa dajú pozorovať aspoň slabé píky odpovedajúce prítomnosti silanu. Príčiny fluorescencie, ktorá sa objavila po plazmatickej úprave plniva neboli hlbšie preskúmané a môžu byť predmetom ďalšej štúdie.



Obrázok 14: Ramanove spektrum silanu, čistého halloyzitu a osilanizovaného halloyzitu

4.1.2 Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (XPS)

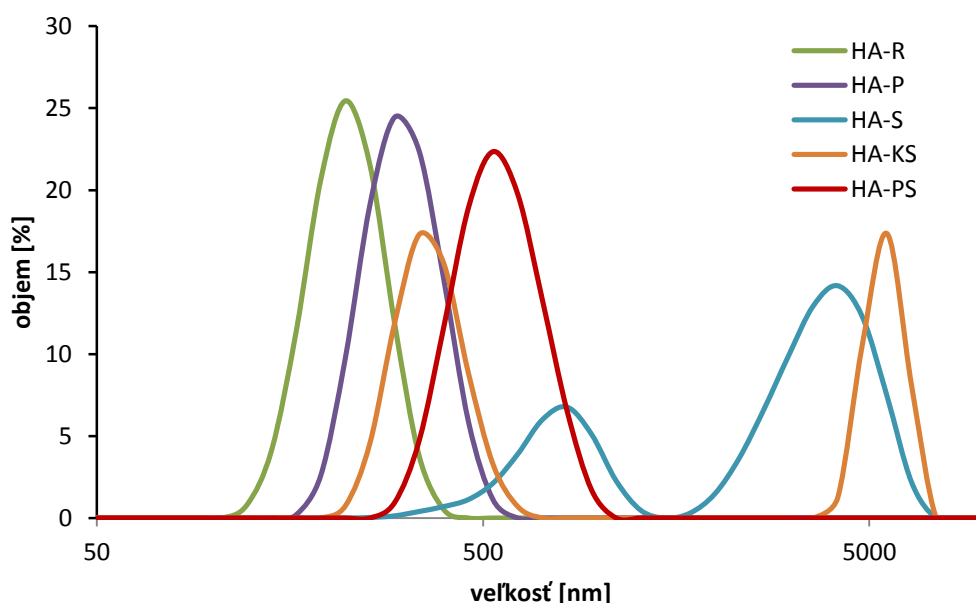
Spektrá všetkých vzoriek získané z XPS (Príloha 3) majú rovnaké línie (kyslíku, uhlíku, kremíku a hliníku). Predpokladom je, že obsah hliníka sa povrchovou úpravou nemenil, zostal konštantný a preto boli percentuálne zastúpenia ostatných prvkov vydelené koncentráciou hliníku, čím boli získané pomery, ktoré môžeme navzájom porovnávať (Tabuľka 5). XPS analýza ukázala prítomnosť uhlíku (až 17 %) aj na povrchu čistého plniva, čo poukazuje na jeho znečistenie. Vzorka plniva po plazmatickej úprave vykázala malý pokles obsahu kyslíku, kremíku a uhlíku z nečistôt, to naznačuje, že v plazme došlo k ich odštiepeniu. Vo vzorkách silanizovaných plnív je evidentný nárast obsahu kremíku, kyslíku a uhlíku. To dokazuje skutočnú prítomnosť vrstvy silanu na povrchu plniva.

Tabuľka 5: Výsledky XPS analýzy vzoriek

Vzorka	c(Si) [%]	c(O) [%]	c(C) [%]	c(Al) [%]	c(Si)/c(Al)	c(O)/c(Al)	c(C)/c(Al)
HA-R	12,50	59,52	16,90	11,08	1,13	5,37	1,53
HA-P	12,43	59,88	15,35	12,34	1,01	4,85	1,24
HA-S	10,37	44,37	38,47	6,79	1,53	6,53	5,67
HA-KS	10,20	45,19	37,37	7,24	1,41	6,24	5,16
HA-PS	9,81	43,35	40,10	6,74	1,46	6,43	5,95

4.2 Distribúcia veľkosti častíc

Distribúcia veľkosti častíc bola meraná dvoma metódami – fotónovou krížovou korelačnou spektroskopiou (PCCS) a dynamickým rozptylom svetla (DLS). Ako disperzné prostredie bol v oboch prípadoch zvolený monomér TEGDMA. Výsledky z PCCS boli na základe korelačných kriviek vyhodnotené ako nereprodukovateľné. Veľkosť častíc bola preto hodnotená z výsledkov DLS. Získané distribučné krivky sú vyjadrené v logaritmickej stupnici ako závislosť objemového zastúpenia častíc na veľkosti častíc.

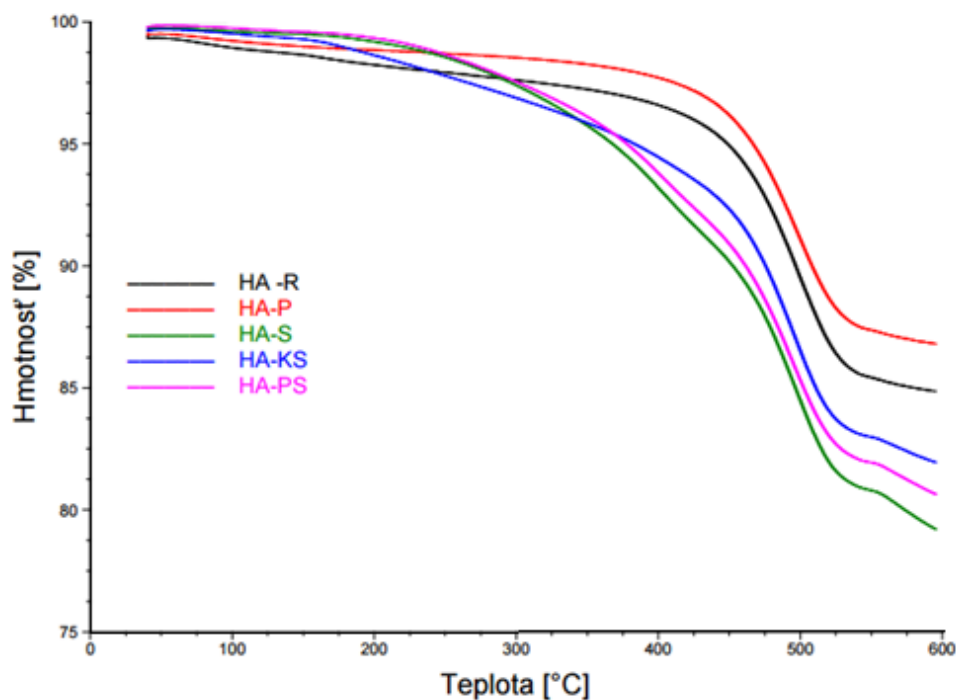


Obrázok 15: Distribúcia veľkosti častíc čistého plniva a upravovaných plnív v prostredí TEGDMA

Z priebehu distribučnej krivky (Obrázok 15) vidno, že najmenšie častice sa vyskytujú v prípade čistých HNT. Po ich opracovaní v plazme nastal menší posun k väčším rozmerom. Vzhľadom na malú veľkosť rozdielu môže byť tento posun zapríčinený odlišným správaním oplazmovaných HNT v rozpúšťadle. Po silanizácii došlo k zhukovaniu HNT čomu nasvedčuje vznik pík v oblasti 4–5 μm . V prípade plniva ošetreného plazmou a silanizáciou tento pík chýba, ale vzhľadom na danú metódu s rozsahom merania veľkosti častíc do 10 μm nemôžeme vylúčiť výskyt agregátov väčších ako je táto hodnota. Aj napriek tomu je v tomto prípade pozorovateľný vplyv účinku plazmy.

4.3 Termogravimetrická analýza

TGA analýzou neupraveného plniva a upravených plnív bolo stanovené množstvo deponovanej vrstvy silanu na povrchu hallozytu. Analyzované bolo neupravené (HA-R), v plazme upravené (HA-P), silanizované (HA-S), silanizované pri kyslom pH (HA-KS) a v plazme upravené a následne silanizované (HA-PS) plnivo. Získané TGA krivky jednotlivých plnív sú zobrazené na Obrázku 16. Hodnoty deponovanej vrstvy sú uvedené v Tabuľke 6.



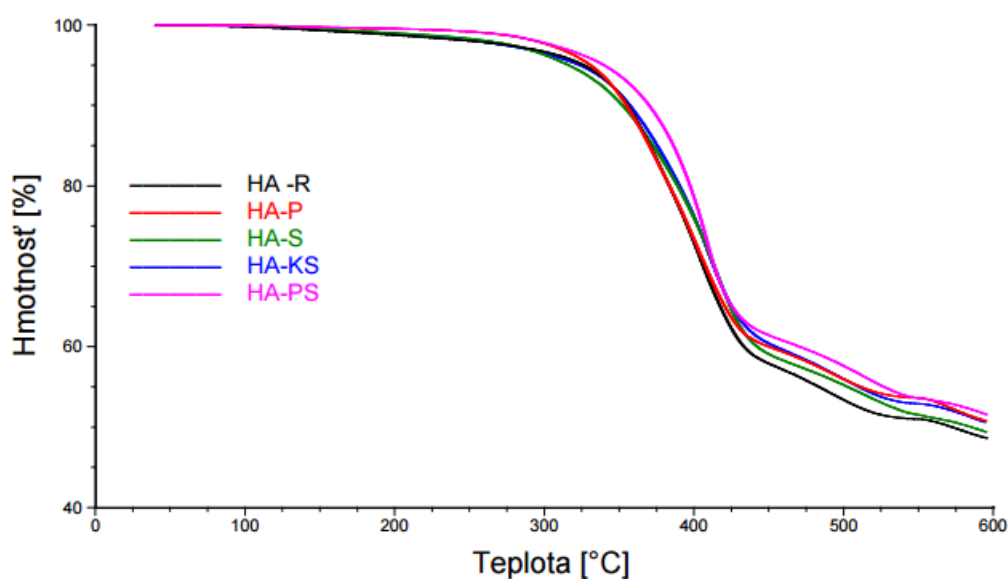
Obrázok 16: TGA krivky neupraveného plniva a upravených plnív

Tabuľka 6: Množstvo deponovanej vrstvy

Vzorka	hmotnostná strata [%]	deponovaná vrstva [%]
HA-R	14,42	0
HA-P	12,72	0
HA-S	20,51	6,09
HA-KS	17,68	4,96
HA-PS	19,16	6,44

Meranie prebiehalo od 40 °C a z TGA krivky čistého halloyzitu vidno, že k malej hmotnostnej strate došlo už pred dosiahnutím 40 °C. Celková hmotnostná strata činí 14,42 % a môže byť zapríčinená dehydratáciou viazanej vody. Krivka v plazme upraveného plniva má rovnaký charakter ako HA-R avšak v celom rozsahu teplôt má menšiu hmotnostnú stratu, čo naznačuje, že plazma modifikovala povrch plniva a možno do určitej miery zapríčinila samotnú dehydratáciu. U silanizovaných plnív začína pokles hmotnosti neskôr, pri vyššej teplote a je väčší o množstvo prítomného silanu. Vzorky silanizované rovnakou metódou HA-S a HA-PS obsahujú takmer rovnaké množstvo prítomného silanu 6,09 % a 6,44 %. Toto množstvo nie je ovplyvnené úpravou v plazme pred silanizáciou. TGA krivka plniva silanizovaného pri kyslom pH (HA-KS) má odlišný priebeh od plnív silanizovaných bez úpravy pH. Je to zrejme spôsobené tým, že pri kyslom pH výrazne stúpa stupeň hydrolýzy MPTMS a to následne umožní jeho lepšie naviazanie na povrch substrátu. [54] Takáto vrstva silanu na plnive, by mala byť naviazaná väčším množstvom chemických väzieb a preto aj pevnejšie. Usudzujem, že vzorky HA-S a HA-PS preto obsahujú aj chemicky nenaviazaný silan, k tomu pravdepodobne prispela aj skutočnosť, že po silanizácii neboli premývaním zbavené nezreagovaného silanu.

Ďalej bol TGA analýzou v kompozitných vzorkách overený presný obsah plniva. Analyzované boli kompozitné vzorky obsahujúce plnivá uvedené v predchádzajúcom prípade. Získané TGA krivky jednotlivých vzoriek sú zobrazené na Obrázku 17. Výsledky zisteného obsahu plniva sú zhrnuté v Tabuľke 7.



Obrázok 17: TGA krivky kompozitných vzoriek

Tabuľka 7: Obsah plniva vo vzorkách kompozitov

Vzorka	Obsah plniva	
	hm. %	obj. %
HA-R	57,0	36,9
HA-P	58,2	38,1
HA-S	62,3	42,2
HA-KS	61,6	41,4
HA-PS	63,9	43,8

Vzorky kompozitov boli pripravované so 40 obj.% plniva. Zistený obsah plniva sa líši relatívne málo (1,4–3,8 %). Pri všetkých vzorkách s osilanizovaným plnivom je výsledný obsah plniva o niečo väčší od zamýšľaných 40 obj.%, čo možno vysvetliť zlepšenou miešateľnosťou takto upravených plnív s matricou, ktorá bola pozorovaná pri príprave kompozitov. Zpracovávanie neupraveného a oplazmovaného plniva do matrice bolo v porovnaní s osilanizovanými plnivami ťažšie. Dokonca celé množstvo oplazmovaného plniva ani nebolo možné daným spôsobom zamiešať do matrice a preto je výsledný obsah plniva menší. Vzniknuté odchýlky môžu byť taktiež zapríčinené nehomogenitou pripravených kompozitných vzoriek.

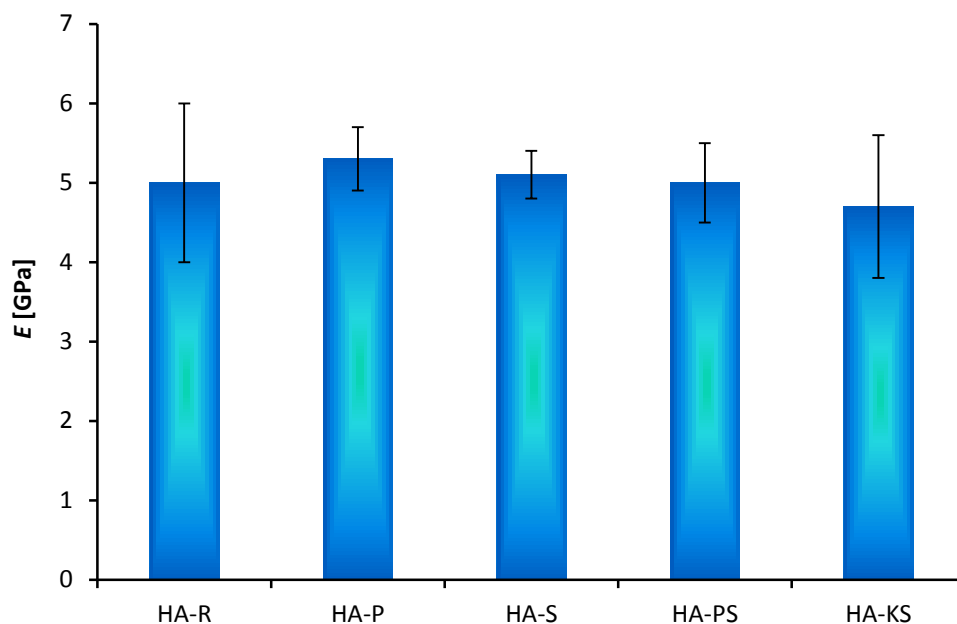
4.4 Ohybové vlastnosti

Z trojbodového ohybu skúšobných teliesok bol určený modul pružnosti (E) a pevnosť v ohybe (F) skúmaných materiálov. Testovaných bolo päť sérií, pričom každá pozostávala zo šiestich vzoriek. Vyhodnotený bol priemer a smerodajná odchýlka z testu každej série (Tabuľka 7). Na Obrázku 18 a 19 sú porovnané moduly pružnosti a pevnosť v ohybe pripravených materiálov.

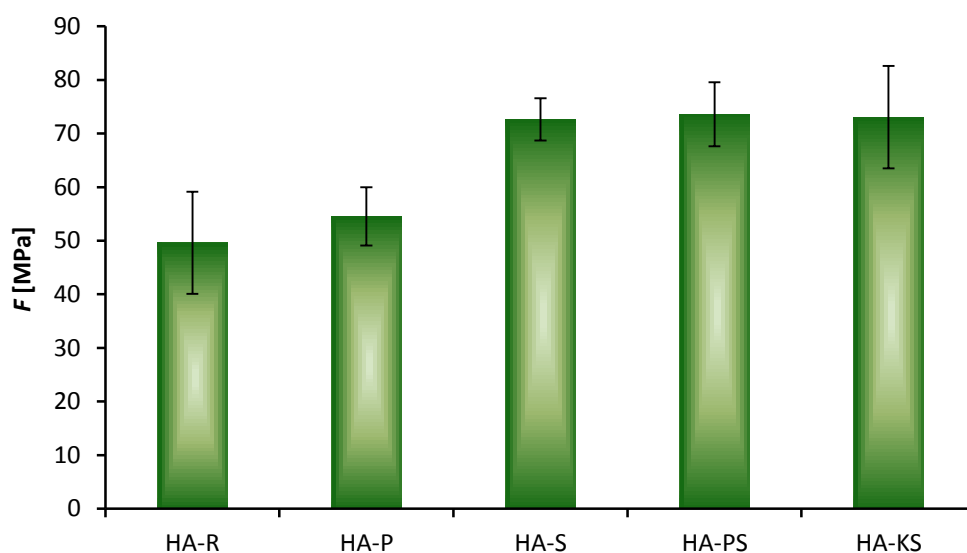
Typ úpravy plniva nemá na modul pružnosti takmer žiaden vplyv, pretože získané rozdiely sú v rozsahu chyby merania. Takisto úprava plniva v plazme nemá vplyv na pevnosť v ohybe. Výrazné zvýšenie pevnosti v ohybe nastalo u kompozitov so silanizovaným plnivom, pevnosť narástla o 46 % v prípade HA-S a HA-KS a o 48 % v prípade HA-PS. Z toho usudzujem, že silanizáciou došlo k zlepšeniu adhézie medzi plnivom a matricou. Vplyv úpravy plniva v plazme pred silanizovaním sa na pevnosti neprejavil. Treba však podotknúť na relatívne veľkú smerodajnú odchýlku výsledných hodnôt, ktorá je zapríčinená nehomogenitou pripravených vzoriek a takisto možnou prítomnosťou bubliniek v skúšobných telieskach, ktorým sa pri ručnom dávkovaní nedalo zabrániť.

Tabuľka 8: Priemerné hodnoty modulu pružnosti a pevnosti pre jednotlivé kompozitné vzorky

Vzorka	E [GPa]	F [MPa]
HA-R	$5,0 \pm 1,0$	50 ± 10
HA-P	$5,3 \pm 0,4$	55 ± 5
HA-S	$5,1 \pm 0,3$	73 ± 4
HA-PS	$5,0 \pm 0,5$	74 ± 6
HA-KS	$4,7 \pm 0,9$	73 ± 10



Obrázok 18: Modul pružnosti kompozitných vzoriek

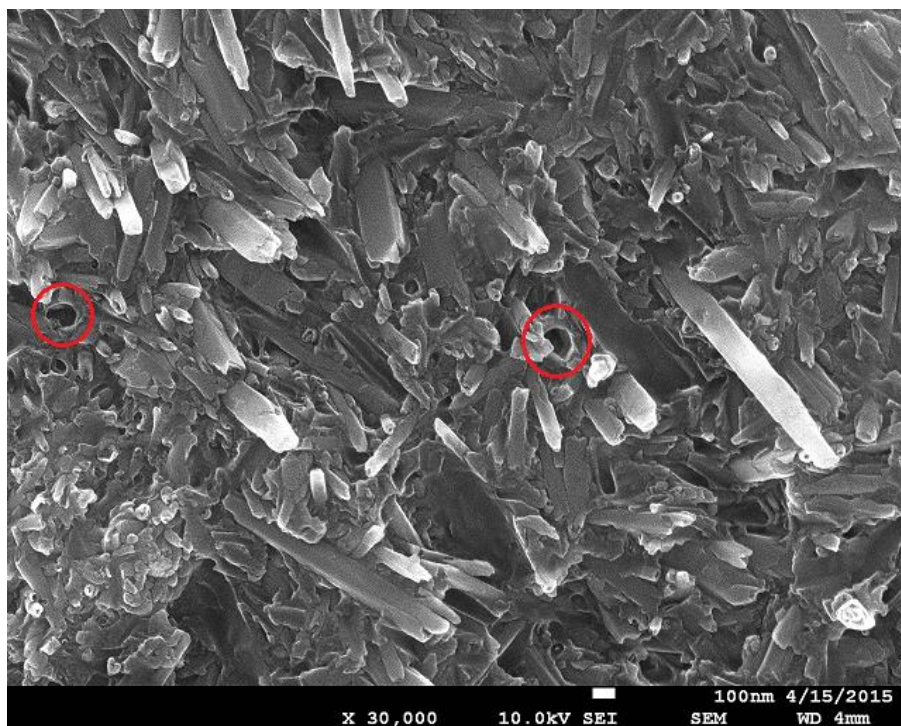


Obrázok 19: Pevnosť v ohybe kompozitných vzoriek

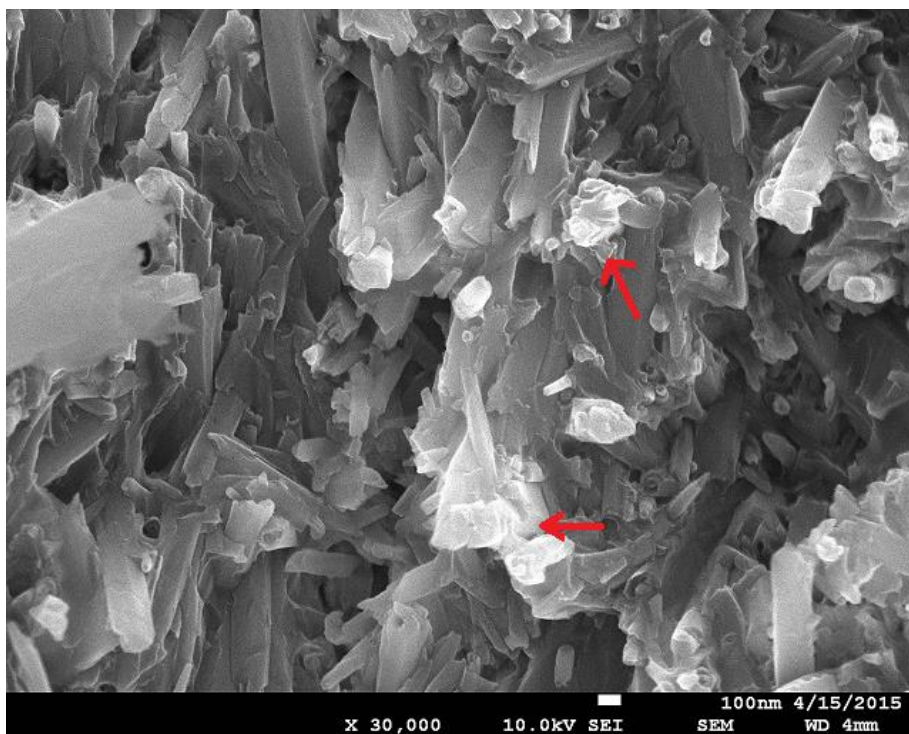
4.5 Morfológia lomových plôch

Na pozorovanie lomových plôch kompozitných vzoriek po skúške ohybu boli zhotovené snímky na skenovacom elektrónovom mikroskope so zväčšením $30\,000\times$.

Na snímke kompozitu s neupraveným plnivom (Obrázok 20) vidno na lomovej ploche vytiahnuté HNT z matrice a taktiež diery, ktoré vznikli vytiahnutím HNT (krúžky). Zdá sa, že lom nastal kvôli zlej adhézii medzi plnivom a matricou. Na Obrázku 21 sa javí, že na HNT sú miesta, na ktorých držia kúsky matrice (šípky), čo by odpovedalo zlepšenej adhézii po silanizácii plniva.

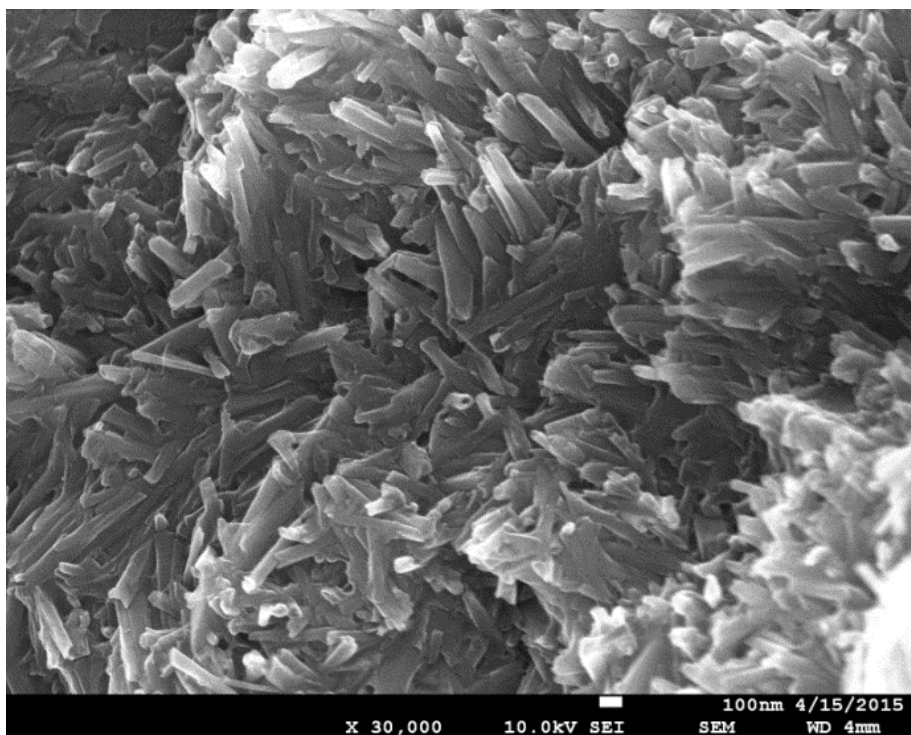


Obrázok 20: SEM snímka kompozitu s neupraveným plnivom

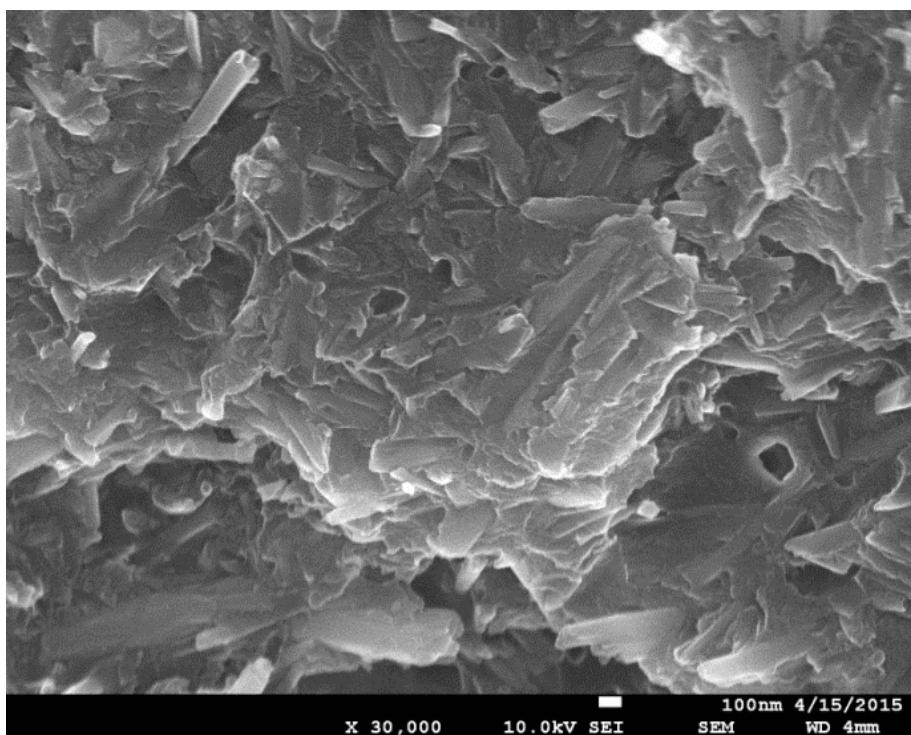


Obrázok 21: SEM snímka kompozitu so silanizovaným plnivom

Vytiahnuté HNT vidno takisto aj v prípade vzorky kompozitu s plazmaticky upraveným halloyzitom (Obrázok 22) a na snímke sa nedá rozpoznať matrica. Z neprítomnosti matrice usudzujem, že k lomu mohlo dôjsť v mieste zhľuku častíc. Na Obrázku 23 jasne vidno HNT obalené matricou, ktorej prítomnosť je výsledkom zlepšenej adhézie matrice s plnivom opracovaným plazmou aj silanom.



Obrázok 22: SEM snímka kompozitu s plnivom upraveným plazmou



Obrázok 23: SEM snímka kompozitu s plnivom upraveným plazmou aj silanom

5 ZÁVER

Cieľom tejto bakalárskej práce bolo štúdium možností modifikácie povrchu časticových plnív a vplyv úpravy na výsledné vlastnosti kompozitu. Ako plnivo na úpravu bol zvolený halloyzit, minerál vyskytujúci sa v prírode vo forme nanotrubiek. Na modifikáciu bola zvolená povrchová úprava v nízкотеплотnej plazme za zníženého tlaku, samotná silanizácia a silanizácia dopredu oplazmovaného plniva. Plnivo bolo pred aj po úprave analyzované metódami XPS, Ramanovou spektroskopiou, termogravimetrickou analýzou a DSL.

Plazmatickou úpravou došlo k odnosu atómov uhlíka a kyslíka z povrchu plniva, čo bolo dokázané analýzou XPS. V plazme dochádza zrejme k uvoľneniu molekúl vody, čo by korešpondovalo s výsledkami merania na TGA. V čistom plnive boli prítomnosťou atómov uhlíka na povrchu preukázané stopy znečistenia a plazmatická úprava takisto spôsobila zmenšenie obsahu týchto nečistôt. Pri Ramanovej spektroskopii bola zistená istá miera fluorescencie oplazmovaného halloyzitu, ktorej príčiny však neboli vzhľadom k časovým možnostiam na túto prácu ďalej preskúmané.

Silanizácia bola prevádzaná dvomi spôsobmi – bez úpravy pH a pri kyslom pH. Ramanovou spektroskopiou aj XPS analýzou sa obidve metódy preukázali ako úspešné. Jediný rozdiel bol zaznamenaný pri TGA analýze, kedy k odbúraniu vrstvy silanu vzniknutej pri silanizácii v kyslom prostredí, došlo až pri vyššej teplote. To môže byť spôsobené dokonalejším naviazaním silanovej vrstvy na častice HA v kyslom prostredí.

Aplikácia plazmového výboja na HNT nevykázala veľký vplyv na distribúciu veľkosti častíc v roztoku TEGDMA. Obe distribúcie sa mierne líšili, pretože sa však nejedná o guľovité častice, nejde určiť distribúciu správne v reálnych rozmeroch a dáta z tejto metódy možno použiť iba pre porovnanie medzi sebou. Po silanizácii oboma metódami bol zistený vznik väčších častíc vo forme agregátov. Aj tu bol medzi jednotlivými metódami zaznamenaný významný rozdiel, ktorý by mohol súvisieť s iným zastúpením silanu viazaného priamo k povrchu HNT. Zaujímavejším zistením bol tvar distribúcie častíc, ktoré boli ošetrené v plazme a následne silanizované. Tomu chýba oproti len roztokovo silanizovaným časticiam distribúcia nad 1 000 nm. Vo všetkých prípadoch však kvôli menšiemu rozsahu metódy nemožno vylúčiť vznik aglomerátov väčších ako 10 μm .

Mechanické vlastnosti boli merané v kompozitoch s dimetakrylátovou maticou pomocou trojbodového ohybového testu. Podľa predpokladu sa samotná úprava plazmou neprejavila na mechanických vlastnostiach, povrch plazmovaných HNT nie je nijako kompatibilizovaný a je zrejme viac polárny, čo nevedie k zlepšeniu zmáčavosti HNT maticou. Pevnosť v ohybe však výrazne stúpla v kompozitoch s osilanizovaným plnivom. Vlastná metóda silanizácie ani počiatkové oplazmovanie pred silanizáciou na túto pevnosť vplyv nemalo. Pokiaľ by mala mať plazma pred silanizáciou vplyv na lepšiu distribúciu v matici, zmena by sa zrejme v podmienkach pomerne vysokého objemového zlomku 40 % ani neprejavila. Zo SEM snímok lomových plôch je markantná zlepšená zmáčavosť maticou len v prípade plniva, ktoré bolo oplazmované a aj osilanizované.

Za účelom zlepšenia mechanických vlastností časticových kompozitov sa teda preukázala ako vhodná povrchová úprava silanizáciou zvoleného plniva, ktorá zlepšila adhéziu medzi plnivom a maticou.

6 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] ROTHON, R. *Particulate-filled polymer composites*. 2nd ed. Shrewsbury, UK: Rapra Technology, 2003, 544 p. ISBN 978-185-9573-822.
- [2] MÓCZÓ, János a Béla PUKÁNSZKY. Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2008, vol. 14, issue 5, s. 535-563. DOI: 10.1016/j.jiec.2008.06.011. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X08001032>
- [3] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1. vyd. Brno: VUT, 2003, 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [4] KRÁSNÝ, Ivo, Lubomir LAPČÍK, Barbora LAPČÍKOVÁ, Richard W. GREENWOOD, Klára ŠAFÁŘOVÁ a Neil A. ROWSON. The effect of low temperature air plasma treatment on physico-chemical properties of kaolinite/polyethylene composites. *Composites Part B: Engineering*. 2014, vol. 59, s. 293-299. DOI: 10.1016/j.compositesb.2013.12.019.
- [5] CAMPBELL, F. *Manufacturing processes for advanced composites*. Oxford: Elsevier, 2004, 517 s. ISBN 18-561-7415-8.
- [6] HOSFORD, William F. *Elementary materials science*. USA: ASM International, 2013, vii, 180 s. ISBN 0-62708-002-3.
- [7] LIANG, Ji-Zhao. Reinforcement and quantitative description of inorganic particulate-filled polymer composites. *Composites Part B: Engineering*. 2013, vol. 51, s. 224-232. DOI: 10.1016/j.compositesb.2013.03.019. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836813001212>
- [8] MAIER, Clive a Teresa CALAFUT. *Polypropylene: the definitive user's guide and databook*. Norwich, NY: Plastics Design Library, 1998, 432 p. ISBN 18-842-0758-8.
- [9] WYPYCH, George. *Handbook of fillers*. 3rd ed. Toronto: ChemTec Pub, 2010. ISBN 978-189-5198-416.
- [10] FU, Shao-Yun, Xi-Qiao FENG, Bernd LAUKE a Yiu-Wing MAI. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. *Composites Part B: Engineering*. 2008, vol. 39, issue 6, s. 933-961. DOI: 10.1016/j.compositesb.2008.01.002. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135983680800005X>

- [11] KWON, Soon-Chul, Tadaharu ADACHI, Wakako ARAKI a Akihiko YAMAJI. Effect of composing particles of two sizes on mechanical properties of spherical silica-particulate-reinforced epoxy composites. *Composites Part B: Engineering*. 2008, vol. 39, issue 4, s. 740-746. DOI: 10.1016/j.compositesb.2007.02.030. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836807000996>

- [12] PUKÁNSZKY, Béla. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future. *European Polymer Journal*. 2005, vol. 41, issue 4, s. 645-662. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2004.10.035. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305704004008>

- [13] MAJER, Z., P. HUTAŘ a L. NÁHLÍK. Determination of the Effect of Interphase on the Fracture Toughness and Stiffness of a Particulate Polymer Composite. *Mechanics of Composite Materials*. 2013, vol. 49, issue 5, s. 475-482. DOI: 10.1007/s11029-013-9364-0.

- [14] KISS, A, E FEKETE a B PUKANSZKY. Aggregation of CaCO₃ particles in PP composites: Effect of surface coating. *Composites Science and Technology*. 2007, vol. 67, s. 1574-1583. DOI: 10.1016/j.compscitech.2006.07.010. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353806002569>

- [15] FUAD, M. Y. A. Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites – effects of processing techniques and maleated polypropylene compatibiliser. *EXPRESS Polymer Letters*. 2010, vol. 4, issue 10, s. 611-620. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2010.76. Dostupné z: http://www.expresspolymlett.com/articles/EPL-0001592_article.pdf

- [16] MURPHY, John. *Additives for plastics handbooks*. 2nd ed. New York: Elsevier, 2001, xxii, 469 p. ISBN 18-561-7370-4.

- [17] GORNA, K., M. HUND, M. VUČAK, F. GRÖHN a G. WEGNER. Amorphous calcium carbonate in form of spherical nanosized particles and its application as fillers for polymers. *Materials Science and Engineering A*. 2008, vol. 477, 1-2, s. 217-225. DOI: 10.1016/j.msea.2007.05.045. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509307010416>

- [18] GREENWOOD, R., B. LAPČÍKOVÁ, M. SURÝNEK, K. WATERS a L. LAPČÍK. The zeta potential of kaolin suspensions measured by electrophoresis and electroacoustics. *Chemical Papers*. 2007, vol. 61, issue 2, s. 83-92. DOI: 10.2478/s11696-007-0003-x. Dostupné z: <http://www.springerlink.com/index/10.2478/s11696-007-0003-x>

- [19] LÓPEZ, Olivia V., Luciana A. CASTILLO, M. Alejandra GARCÍA, Marcelo A. VILLAR a Silvia E. BARBOSA. Food packaging bags based on thermoplastic corn starch reinforced with talc nanoparticles. *Food Hydrocolloids*. 2015, vol. 43, s. 18-24. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2014.04.021. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0268005X14001611>
- [20] GAN, Daoji, Shiqiang LU, Caisheng SONG a Zhijian WANG. Physical properties of poly(ether ketone ketone)/mica composites: effect of filler content. *Materials Letters*. 2001, vol. 48, issue 5, s. 299-302. DOI: 10.1016/S0167-577X(00)00318-9. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X00003189>
- [21] PRASERTSRI, Sarawut a Nittaya RATTANASOM. Fumed and precipitated silica reinforced natural rubber composites prepared from latex system: Mechanical and dynamic properties. *Polymer Testing*. 2012, vol. 31, issue 5, s. 593-605. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2012.03.003. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941812000475>
- [22] OJHA, Shakuntala, Samir Kumar ACHARYA a Raghavendra GUJJALA. Characterization and Wear Behavior of Carbon Black Filled Polymer Composites. *Procedia Materials Science*. 2014, vol. 6, s. 468-475. DOI: 10.1016/j.mspro.2014.07.060. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211812814004258>
- [23] NGUYEN, Quang T. a Donald G. BAIRD. An improved technique for exfoliating and dispersing nanoclay particles into polymer matrices using supercritical carbon dioxide. *Polymer*. 2007, vol. 48, issue 23, s. 6923-6933. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.09.015. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386107009007>
- [24] CHEN, Chen, Joseph SAMANIUK, Donald G. BAIRD, Gilles DEVOUX, Mingqiang ZHANG, Robert B. MOORE a John P. QUIGLEY. The preparation of nano-clay/polypropylene composite materials with improved properties using supercritical carbon dioxide and a sequential mixing technique. *Polymer*. 2012, vol. 53, issue 6, s. 1373-1382. DOI: 10.1016/j.polymer.2012.01.049. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386112000766>
- [25] HARUTYUNYAN, Avetik, Elena FERNANDEZ a Toshio TOKUNE. *Synthesis of small and narrow diameter distributed carbon single walled nanotubes* [patent]. patent, US2006078489. Uděleno 30.1.2006. Dostupné z: http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=2006078489A1&KC=A1&FT=D&ND=5&date=20060413&DB=EPODOC&locale=en_EP

- [26] NALWA, Hari Singh. *Polymeric nanostructures and their applications*. Stevenson Ranch: American Scientific Publishers, 2007, 554 s. ISBN 15-888-3070-5.
- [27] BUSHAN, Bharat. *Springer handbook of nanotechnology*. Berlin: Springer-Verlag, 2004, 1222 s. ISBN 35-400-1218-4.
- [28] SOLDANO, Caterina. Hybrid metal-based carbon nanotubes: Novel platform for multifunctional applications. *Progress in Materials Science*. 2015, vol. 69, s. 183-212. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.11.001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642514000875>
- [29] DU, Mingliang, Baochun GUO a Demin JIA. Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review. *Polymer International*. 2010, vol. 59, s. 574-582. DOI: 10.1002/pi.2754. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pi.2754>
- [30] ZHAO, Yafei, Elshad ABDULLAYEV, Alexandre VASILIEV a Yuri LVOV. Halloysite nanotubule clay for efficient water purification. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013, vol. 406, s. 121-129. DOI: 10.1016/j.jcis.2013.05.072. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979713005110>
- [31] GORRASI, Giuliana, Valentina SENATORE, Giovanni VIGLIOTTA, Sandra BELVISO a Rachele PUCCIARIELLO. PET–halloysite nanotubes composites for packaging application: Preparation, characterization and analysis of physical properties. *European Polymer Journal*. 2014, vol. 61, s. 145-156. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.10.004. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305714003553>
- [32] OSMAN, Maged A. a Ulrich W. SUTER. Surface Treatment of Calcite with Fatty Acids: Structure and Properties of the Organic Monolayer. *Chemistry of Materials*. 2002, vol. 14, issue 10, s. 4408-4415. DOI: 10.1021/cm021222u. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm021222u>
- [33] MIHAJLOVIĆ, Slavica R., Dušica R. VUČINIĆ, Živko T. SEKULIĆ, Sonja Z. MILIĆEVIĆ a Božo M. KOLONJA. Mechanism of stearic acid adsorption to calcite. *Powder Technology*. 2013, vol. 245, s. 208-216. DOI: 10.1016/j.powtec.2013.04.041. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591013003227>
- [34] ARKLES, Barry. GELEST, Inc. *Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries*. 2006.

- [35] LUNG, Christie Ying Kei a Jukka Pekka MATINLINNA. Aspects of silane coupling agents and surface conditioning in dentistry: An overview. *Dental Materials*. 2012, vol. 28, issue 5, s. 467-477. DOI: 10.1016/j.dental.2012.02.009. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S010956411200053X>
- [36] SHIN-ETSU CHEMICAL CO. *Shin-Etsu Silicone: Silane Coupling Agents*. Japan, 2011.
- [37] MARTIŠOVITŠ, Viktor. *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. 1. vyd. Bratislava: Univerzita Komenského, 2006, 189 s. ISBN 80-223-1983-X.
- [38] RUTSCHER, Alfred. *Low temperature plasmas: fundamentals, technologies and techniques*. 2nd. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. ISBN 978-352-7406-739.
- [39] WOLF, Rory A. *Atmospheric pressure plasma for surface modification*. USA: John Wiley & Sons, 2012, xii, 244 pages. ISBN 978-111-8016-237.
- [40] MORENT, R., N. DE GEYTER, J. VERSCHUREN, K. DE CLERCK, P. KIEKENS a C. LEYS. Non-thermal plasma treatment of textiles. *Surface and Coatings Technology*. 2008, vol. 202, issue 14, s. 3427-3449. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.12.027. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897207012704>
- [41] LI, Rongzhi, Lin YE a Yiu-Wing MAI. Application of plasma technologies in fibre-reinforced polymer composites: a review of recent developments. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 1997, vol. 28, issue 1, s. 73-86. DOI: 10.1016/S1359-835X(96)00097-8. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X96000978>
- [42] Dynamic Light Scattering (DLS): Dynamic Light Scattering DLS for particle size characterization of proteins, polymers and colloidal dispersions. In: *Malvern* [online]. [cit. 2015-04-29]. Dostupné z: <http://www.malvern.com/en/products/technology/dynamic-light-scattering/>
- [43] Využití disperzního analyzátoru Zetasizer Nano ZS pro charakterizaci disperzních soustav. In: KALINA, Michal. *CHEMPOINT* [online]. 2012 [cit. 2015-04-29]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/vyuziti-disperzniho-analyzatoru-zetasizer-nano-zs-pro-charakterizaci-disperznich-soustav>
- [44] NANOPHOX: Particle size & stability analysis with Photon Cross-correlation Spectroscopy from 1 nm to 10 µm. In: *Sympatec GmbH: System-Partikel-Technik* [online]. [cit. 2015-04-05]. Dostupné z: <https://www.sympatec.com/EN/PCCS/NANOPHOX.html>

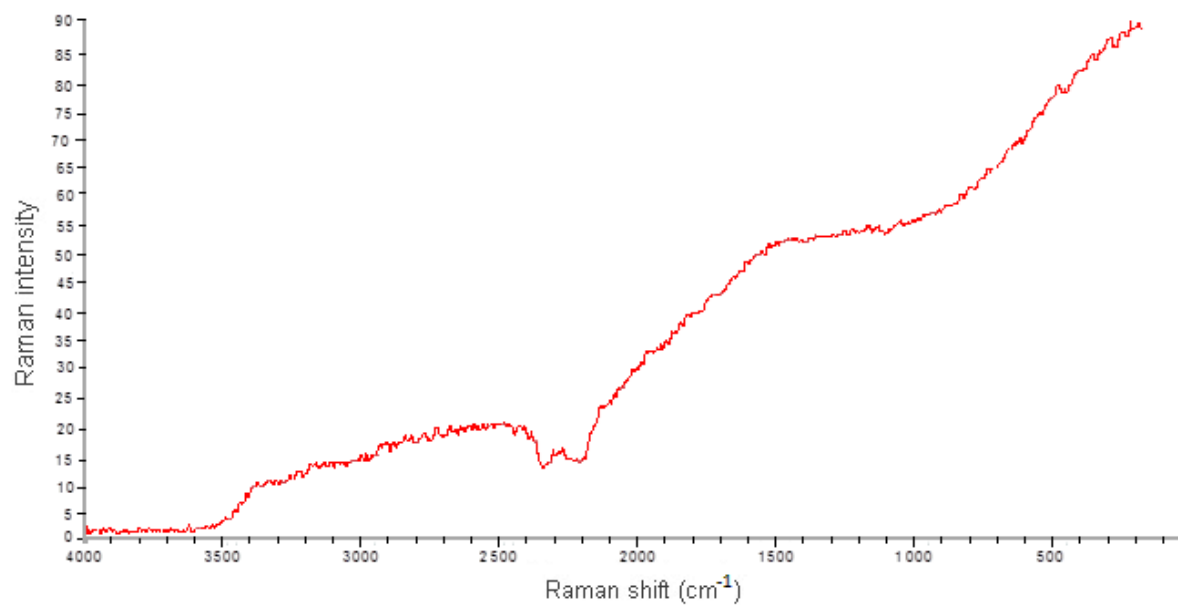
- [45] LÄMMLE, W. a T. HÜBNER. Nanočástice: Měření velikosti a stability pomocí fotonové křížové korelační spektroskopie (PCCS). *CHEMAGAZÍN*. 2011, XXI, č. 4. Dostupné z: http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHEMAGAZIN_XXI_4_cl4.pdf
- [46] REPKA, Martin. Nové trendy v Ramanově spektrometrii. In: *CHEMPOINT* [online]. 2011 [cit. 2015-04-21]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/nove-trendy-v-ramanove-spektrometrii>
- [47] What is Raman Spectroscopy?. In: *InPhotonics* [online]. [cit. 2015-04-21]. Dostupné z: <http://www.inphotonics.com/raman.htm>
- [48] KUČERÍK, Jiří. Termická analýza – termogravimetrie (TGA). In: *CHEMPOINT* [online]. 2011 [cit. 2015-04-11]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-1>
- [49] Thermogravimetric Analysis. *TA Instruments* [online]. [cit. 2015-04-11]. Dostupné z: <http://www.tainstruments.com/product.aspx?id=11&n=1&siteid=11>
- [50] Vidět znamená vědět – elektronová mikroskopie. In: WASSERBAUER, Jaromír. *CHEMPOINT* [online]. 2011 [cit. 2015-04-17]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/videt-znamena-vedet>
- [51] Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura. In: *Fyzikální ústav Akademie věd ČR* [online]. [cit. 2015-04-17]. Dostupné z: <http://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada->
- [52] Analýza a mapování povrchů metodou XPS. In: *CHEMPOINT* [online]. 2011 [cit. 2015-04-18]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/analyza-a-mapovani-povrchu-metodou-xps>
- [53] How XPS Works. In: *SEAL Laboratories* [online]. [cit. 2015-04-18]. Dostupné z: <http://www.seallabs.com/how-xps-works.html>
- [54] BROCHIER SALON, Marie-Christine, Pierre-Alain BAYLE, Makki ABDELMOULEH, Sami BOUFI a Mohamed Naceur BELGACEM. Kinetics of hydrolysis and self condensation reactions of silanes by NMR spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008, vol. 312, 2-3, s. 83-91. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.06.028. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092777570700653X>

7 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

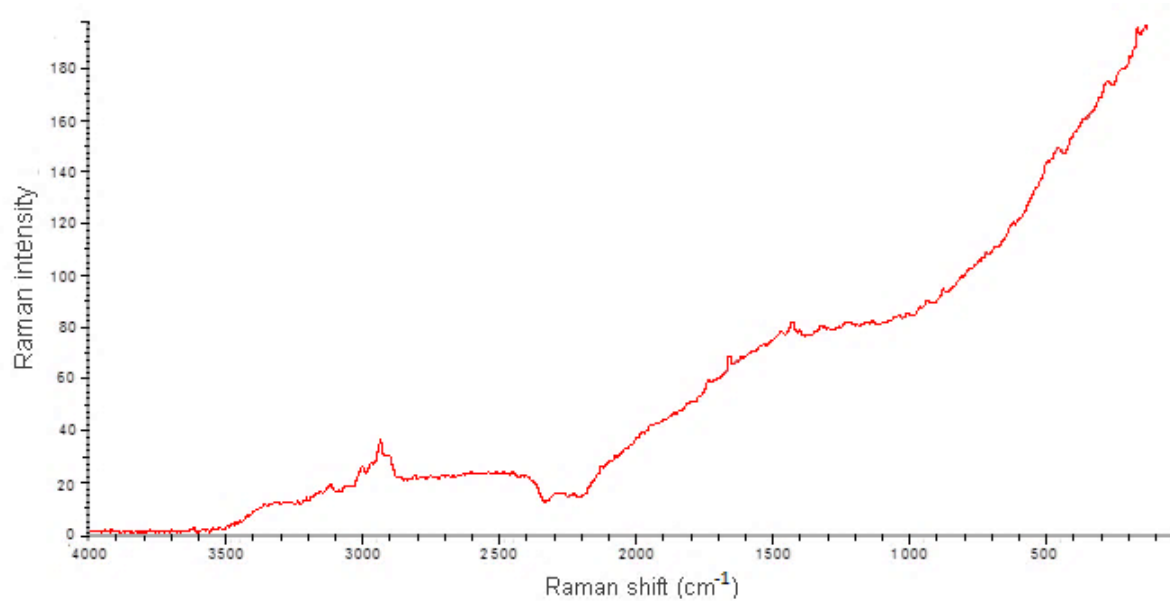
ABS	akrylonitrilbutadiénstyren
bis-EMA	bisfenol A etoxylát dimetakrylát
bis-GMA	bisfenol A glycerolát dimetakrylát
CN	uhlíkové nanotrubičky (<i>Carbon nanotubes</i>)
CVD	chemická depozícia z plynnej fáze (<i>Chemical vapour deposition</i>)
DRIFT	infračervená spektroskopia difúznej reflektancie
HA	halloyzit od firmy SIGMA ALDRICH
HNT	halloyzitové nanotrúbky
MPTMS	γ -metacryloxypropyltrimetoxysilan
PA	polyamid
PAN	polyakrylonitril
PC	polykarbonát
PCCS	fotónová krížová korelačná spektroskopia (<i>Photon Cross-correlation Spectroscopy</i>)
PCS	fotónová korelačná spektroskopia (<i>Photon Correlation Spectroscopy</i>)
PE	polyetylén
PP	polypropylén
PVC	polyvinylchlorid
SEM	skenovacia elektrónová mikroskopia
SIMS	sekundárna iónová hmotnostná spektroskopia
TEGDMA	trietylenglykol dimetakrylát
TGA	termogravimetrická analýza
UV	ultrafialový
XPS	röntgenová fotoelektrónová <i>spektroskopia</i> (<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
hm. %	hmotnostné percento
obj. %	objemové percento
<i>E</i>	modul pružnosti
<i>F</i>	pevnosť v ohybe
<i>T_e</i>	teplota elektrónov
<i>T_i</i>	teplota iónov

8 PRÍLOHY

Príloha 1: Ramanovo spektrum oplazmovaného plniva



Príloha 2: Ramanovo spektrum plniva upraveného v plazme a silanizáciou



Príloha 3: XPS spektrá použitých plnív.

